

**Toni Kauppinen**

# **LITIUM-IONIAKKUKEMIKAALIEN KIERRÄTYS**

**Opinnäytetyö**

**KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU**

**Kemiantekniikan koulutusohjelma**

**Kesäkuu 2010**



## TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

<b>Yksikkö</b> Tekniikan ja liiketalouden yksikkö, Kokkola	<b>Aika</b> Kesäkuu 2010	<b>Tekijä</b> Toni Kauppinen
<b>Koulutusohjelma</b> Kemiantekniikka		
<b>Työn nimi</b> Litium-ioniakkukemikaalien kierrätys		
<b>Työn ohjaaja</b> Laura Rahikka		<b>Sivumäärä</b> 41
<b>Työelämäohjaaja</b> Tutkija Siru Tuomaala, Kokkolan Yliopistokeskus Chydenius		
<p>Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli esitellä litium-ioniakkukemikaalien kierrätyksen nykytilaa. Työssä esitellään ensin yleisiä asioita litiumista ja litium-ioniakuista sekä kaupallisten litium-ioniakkujen rakenne ja toimintaperiaate. Myös yksittäiset ja yhdistetyt kierrätysprosessit esitellään vaiheittain sekä akkukemikaalien uusiokäytön mahdollisuuksia.</p> <p>Opinnäytetyön aineisto on pääosin kerätty Internetistä Science Direct -sivuston artikkeleista. Työn pääpaino oli litium-ioniakkujen yksittäisten ja yhdistettyjen kierrätysprosessien esittelyssä. Näiden lisäksi tutustuttiin Yhdysvaltojen kaupalliseen toimintaan, jota suorittavat Kinsbursky Brothers Inc ja Toxco Inc.</p> <p>Työssä esitellään akun rakenne, joka koostuu anodista, katodista, elektrolyytistä ja erottimesta. Energia on varastoitu litium-ioniakuissa litium-ioneina, koska käytettäessä litiumia akkuihin saadaan korkea energiatiheys. Kierrätysmenetelmät voidaan jakaa fysikaalisiin ja kemiallisiin menetelmiin. Litium-ioniakkujen kierrättämisen edistämiseksi on tehtävä tutkimustyötä tulevaisuudessa.</p>		
<b>Asiasanat</b> kierrätysprosessit, litium-ioniakku, litiumkoolttioksidi		

**ABSTRACT**

<b>CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES</b>	<b>Date</b> June 2010	<b>Author</b> Toni Kauppinen
<b>Degree programme</b> Chemical Engineering		
<b>Name of thesis</b> The Recycling of Lithium-ion Batteries		
<b>Instructor</b> Laura Rahikka		<b>Pages</b> 41
<b>Supervisor</b> Siru Tuomaala		
<p>The aim of this thesis was to present the current status of the recycling of lithium-ion batteries. Lithium and lithium-ion batteries in general, the structure and functioning of commercial lithium-ion batteries were presented in the thesis. Single recycling processes and typical combined recycling processes as well as materials recovery were presented, too.</p> <p>The articles of Science Direct pages were mainly used as a source of literature in the study. The focus is in single and combined recycling processes. In addition, the study presents some commercial operations in the United States, performed by Kinsbursky Brothers Inc. and Toxco Inc.</p> <p>The structure of a lithium-ion battery, consisting of an anode, a cathode, an electrolyte and a separator, was presented in the thesis. Energy is stored as lithium-ions in lithium-ion batteries. Recycling methods can be divided into physical and chemical processes. In the future further research of recycling processes will be needed.</p>		
<b>Key words</b> Lithium-ion batteries, recycling processes		

**TIIVISTELMÄ  
ABSTRACT  
SISÄLLYS**

<b>1</b>	<b>JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>LITIUM-IONIAKKU</b>	<b>3</b>
2.1	Yleistä litium-ioniakusta	3
2.2	Litium-ioniakun rakenne	5
2.3	Litium-ioniakun toiminta	6
2.4	Litium-ioniakun kierrätyskelpoisuus ja -kannattavuus	7
<b>3</b>	<b>LITIUM-IONIAKKUJEN KIERRÄTYSPROSESSIT</b>	<b>8</b>
3.1	Fysikaaliset kierrätysprosessit	9
3.1.1	Mekaaniset erotusmenetelmät	10
3.1.2	Lämpökäsittely	11
3.1.3	Mekaaniskemiallinen prosessi	12
3.1.4	Liuotusprosessi	14
3.2	Kemialliset prosessit	14
3.2.1	Happouutto	15
3.2.2	Biouutto	16
3.2.3	Neste-nesteuutto	19
3.2.4	Kemiallinen saostaminen	21
3.2.5	Elektrokemiallinen prosessi	22
<b>4</b>	<b>YHDISTETTY KIERRÄTYSPROSESSIT</b>	<b>24</b>
4.1	Yhdistetty prosessi 1	24
4.2	Yhdistetty prosessi 2	25
4.3	Yhdistetty prosessi 3	26
4.4	Yhdistetty prosessi 4	27
4.5	Yhdistetty prosessi 5	29
4.6	Yhdistetty prosessi 6	30
4.7	Yhdistetty prosessi 7	31
4.8	Yhdistetty prosessi 8	32
<b>5</b>	<b>TALTEEN OTETTUIJEN KEMIKAALIEN UUSIOKÄYTTÖ</b>	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>KAUPALLINEN TOIMINTA</b>	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>YHTEENVETO JA LOPPUPÄÄTELMÄT</b>	<b>38</b>
	<b>LÄHTEET</b>	<b>41</b>

## 1 JOHDANTO

Autojen hiilidioksidipäästöt aiheuttavat ilmastonmuutosta. Hiilidioksidipäästöjen vähentäminen kannustaa autoteollisuutta kehittämään uusia ratkaisuja öljystä ja lostettuja polttoaineita käyttävien moottoreiden rinnalle. Sähköauto yhdessä uusiutuvien energialähteiden ja ydinvoiman kanssa pystyy vähentämään maankuoreen sitoutuneen hiilen vapautumista ilmakehään.

Myös pienenälektronikan sovellusten nykypäivän suosio lisää litiumakkujen suosiota. Litium-ioniakut ovat suosittuja vaihtoehtoja matkapuhelimiin, kameroihin ja muihin kannettaviin pienenälektroniikkalaitteisiin, joissa pieni koko ja keveys ovat yleisesti tavoiteltavia.

Lisääntyneen akkuteollisuuden päätavoitteena on kehitellä sopiva akkuratkaisu, jotta sähköautoja voidaan käyttää matka-ajossa. Litiumpohjaiset akut ovat osoittautuneet litiumin keveyden ja energiatiheiden vuoksi parhaaksi vaihtoehdoksi sähköautoihin. Uusien akkukemikaalien kehitys lisää akkuteollisuuden mahdollisuuksia ja samalla lisää sekä akkujen valmistuksen että kierrättämisen haasteita.

Litium-ioniakut sisältävät raskasmetalleja ja muita haitallisia aineita, joten tämän vuoksi niille on kehiteltävä sopiva kierrätysmenetelmä. Huoli ympäristöstä on siis aiheellista myös jätehuollon kannalta. Myös koboltti, litium ja nikkeli on saatava akuista talteen, koska koboltti on harvinainen ja litium sekä nikkeli ovat kalliita metalleja.

Akkujen sisältämien haitallisten kemikaalien vuoksi myös lainsäädäntö ajaa yrityksiä kehittelemään ratkaisuja akkukemikaalien kierrätykselle. Sähköautojen yleistyessä akkukemikaalien kierrätyksestä voidaan sopivalla prosessilla saada kaupallisesti kannattavaa.

Suurimpia ongelmia akkukemikaalien kierrätyksessä ovat haitallisten aineiden käsittely ja litiumin hapettumisesta johtuvien räjähdysten estäminen kierrätysprosessien aikana. Näiden asioiden ratkaiseminen ja tehokkaiden kierrätysprosessien

löytäminen ovat tulevaisuuden kannalta ratkaisevia litium-ioniakkujen kierrättämisen kannalta.

## 2 LITIUM-IONIAKKU

### 2.1 Yleistä litium-ioniakusta

Alkaalimetalleihin kuuluva litium on kevein metalli ja sen kemiallinen symboli on Li. Litium on huoneenlämmössä erittäin reaktiivinen aine, koska se herkästi luovuttaa uloimman elektroninsa. Tämän vuoksi sitä ei esiinny luonnossa vapaana, vaan aina erilaisena yhdisteenä. (Pöntinen, P. 2010; Kanerva K., Karkela, L. & Valste, J. 1995.) Ruotsalainen kemisti Johan August Arfwedson löysi litiumoksidin vuonna 1817 Utön saarelta Ruotsista. (Keliber 2010.) Taulukossa 1 on esitelty litiumin ominaisuuksia.

TAULUKKO 1. Litiumin ominaisuuksia

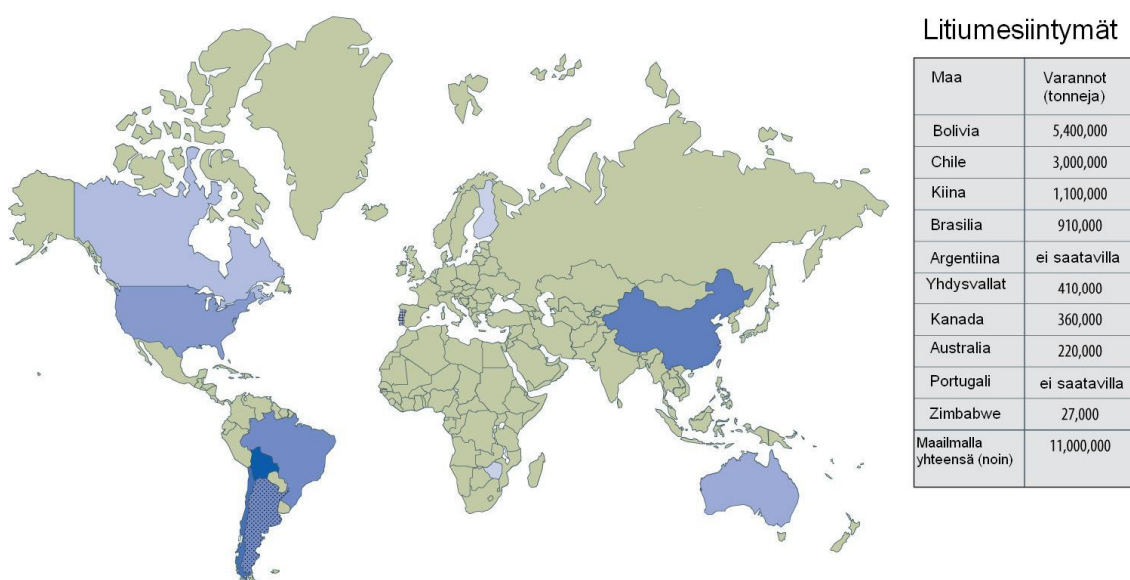
	Litium	
Kemiallinen symboli	Li	
Järjestysluku	3	
Hapetusluku	1	
Tiheys	0,5	g/cm <sup>3</sup>
Moolimassa	6,941	g/mol
Sulamislämpötila	180,54	°C
Kiehumislämpötila	1347	°C

Metallista litiumia ei valmistettu ennen kuin vuonna 1855. Litiumin teollinen valmistus alkoi vasta 1920-luvulla, eikä sitä ennen litiumilla ollut mitään ekonomista merkitystä. Metalliselle litiumille ei ole kovinkaan monta käyttötarkoitusta. Tämän vuoksi litiumin kansainvälinen kauppa suoritetaan litiumkarbonaattina ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ja sen kulutus mainitaan litiumkarbonaattiekvi-valenttina. (Keliber 2010.)

Tunnetuista litiumesiintymistä suurimmat sijaitsevat Etelä-Amerikassa, jossa litiumia löytyy suolajärvien alusvesistä. Suolajärvistä litium saadaan otettua talteen haihduttamalla. Tämän hetken suurin litiumin tuottaja on Chile ja Australia on toisena tässä tilastossa. Bolivialla on suurimmat litiumvarannot, mutta ne eivät ole kuitenkaan tällä hetkellä käytössä. (Pöntinen, P. 2010; Gaines, L & Nelson, P

2009.) Kuvassa 1 on esitetty maailman tunnetut litiumvarannot.

Suomen taloudellisesti merkittävät litiumesiintymät löytyvät Keski-Pohjanmaalta, jossa litium esiintyy litiumalumiinisilikaattina. Punaruskea, säilmäinen litium-alumiinisilikaatti tunnetaan paremmin nimellä spodumeeni. Kaustisella litium tullaan erottamaan kivistä ioninvaihtopaineliuotuksella biokaasua apuna käyttäen. Biokaasu tullaan tuottamaan yhdyskuntajätevesilietteistä sekä maatalouden ja turkistarhauksen jätteistä. (Pöntinen, P. 2010) Kuviossa 2 on esitelty Keski-Pohjanmaalla sijaitsevan litiumesiintymän spodumeenia.



KUVIO 1. Kuvassa on tunnetut litiumesiintymät maailmalla. Suomen varantoja ei saatavilla. (mukaillen Gaines, L & Nelson, P. 2009.)

Litium-ioniakut luokitellaan usein ongelmajätteeksi, koska ne sisältävät raskasmetalleja ja muita myrkyllisiä aineita. Perinteiset litium-ioniakkujen kierrätysprosessit ovat yleensä pyro- ja hydrometallurgisia prosesseja tai molempien yhdistelmiä. Pyro- ja hydrometallurgisten prosessien suuren energiakulutuksen, korkeiden kustannuksien, huonon tehokkuuden ja vakavien saastuttamisongelmien vuoksi on järkevää etsiä ratkaisuja akkujen kierrätykseen myös biotekniikasta. (Xu, Thomas, Francis, Lum, Wang ja Liang 2007.)





KUVIO 2. Kuvassa on esitelty Keski-Pohjanmaan litiumesiintymästä löytynyttä spodumeenia.

## 2.2 Litium-ioniakun rakenne

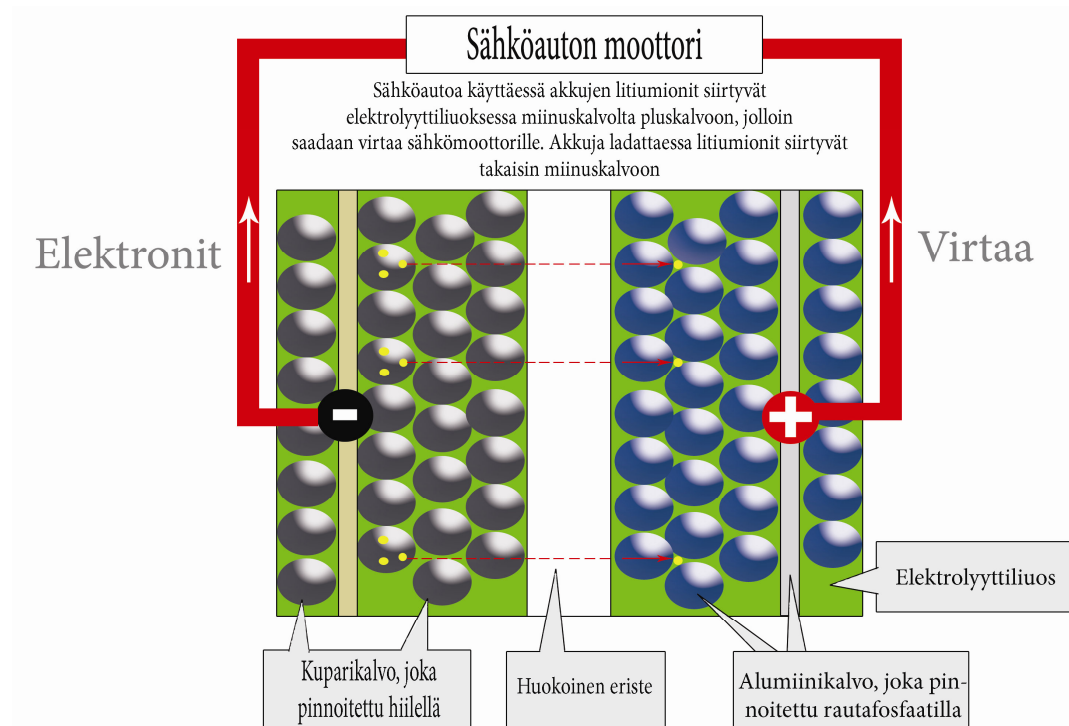
Litium-ioniakku koostuu anodista, katodista, orgaanisesta elektrolyytistä ja erottimesta. Anodi, katodi ja erotin on kerrostettu puristamalla ne yhteen. Anodi on valmistettu kuparilevystä, joka on päällystetty grafiitilla, sideaineena käytetyllä polyvinyylifluoridilla (PVDF) ja lisäaineilla. Vastaavasti katodi on valmistettu päällystämällä alumiinilevy aktiivisilla katodimateriaaleilla, PVDF:llä sekä sopivilla lisäaineilla. Elektrolyytinä litium-ioniakuissa on yleisimmin käytetty litiumheksafluorofosfaattia ( $\text{LiPF}_6$ ). (Xu ym. 2007.) Taulukossa 2 on esitelty litium-ioniakun tyypillinen koostumus prosentteina.

Aktiivisista katodimateriaaleista yleisimmin käytössä on litiumkobolttioksidi ( $\text{LiCoO}_2$ ). Tätä katodimateriaalia suositaan, koska siinä on korkea energiatiheys ja

sitä on helppo valmistaa. Litiumkobolttioksidin haittoina voidaan nähdä kallis hinta, rajoitetut kobolttiressurssit ja aineen myrkyllisyys. (Xu ym. 2007.) Kuviossa 3 on esitelty litium-ioniakun rakenne ja toiminta.

TAULUKKO 2. Tyypillisen akun koostumus painoprosentteina (mukaillen Xu ym. 2007.)

Komponentti	Painoprosenttia
LiCoO <sub>2</sub>	27,5
Teräs/Nikkeli	24,5
Kupari/Alumiini	14,5
Hiili	16
Elektrolyytti	3,5
Polymeeri	14

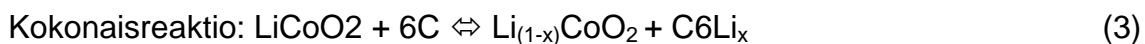
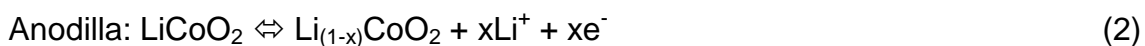


KUVIO 3. Litium-akun rakenne ja toiminta (mukaillen Suomen Kuvalehti 2010.)

### 2.3 Litium-ioniakun toiminta

Energia on varastoitu litium-ioneina litium-ioniakuissa. Latausvaiheessa litium-ionit siirtyvät katodilta anodille. Vastaavasti akun latauksen purkautuessa litium-ionit

siirtyvät anodilta katodille. Akun latautuessa ja purkautuessa tapahtuvat seuraavat reaktiot: (Xu ym. 2007.)



## 2.4 Litium-ioniakun kierrätyskelpoisuus ja -kannattavuus

Michael J. Lain uskoo markkinoilla olevien akkujen ja niiden sisältämien aineiden arvon perusteella litium-ioniakkujen kierrättämisen olevan kaupallisesti kannattavaa. Suurin osa akkujen kierrätyksen tuloista otetaan myyntivaiheesta eikä niinkään jätteiden kerääjien perimistä maksuista. Akkujen tärkeimpiä talteen otettavia aineita ovat koboltti, nikkeli ja litium. Metallien hintojen vaihtelu vaikuttaa prosessin kannattavuusasteeseen, mutta ei kuitenkaan koko prosessin kannattavuuteen, koska tulot tulevat akkujen myyntivaiheesta. (Lain 2000; Xu ym. 2007.)

### 3 LITIUM-IONIAKKUJEN KIERRÄTYSPROSESSIT

Litium-ioniakuille suoritettavat kierrätysmenetelmät voidaan jaotella fysikaalisiin ja kemiallisiin prosesseihin. Fysikaalisia kierrätysmenetelmiä ovat murskaus, seulonta, lämpökäsittely ja liuotusprosessi. Akkukierrätykseen soveltuvia kemiallisia prosesseja ovat happouutto, biouutto, neste-nesteuutto, saostaminen ja elektrokemiallinen prosessi. Yksittäisinä näitä prosesseja ei kuitenkaan käytetä, vaan niitä yhdistelemällä saadaan haluttuja tuotteita.

TAULUKKO 3. Akkukemikaalien kierrätyksessä käytetyt fysikaaliset ja kemialliset kierrätysmenetelmät

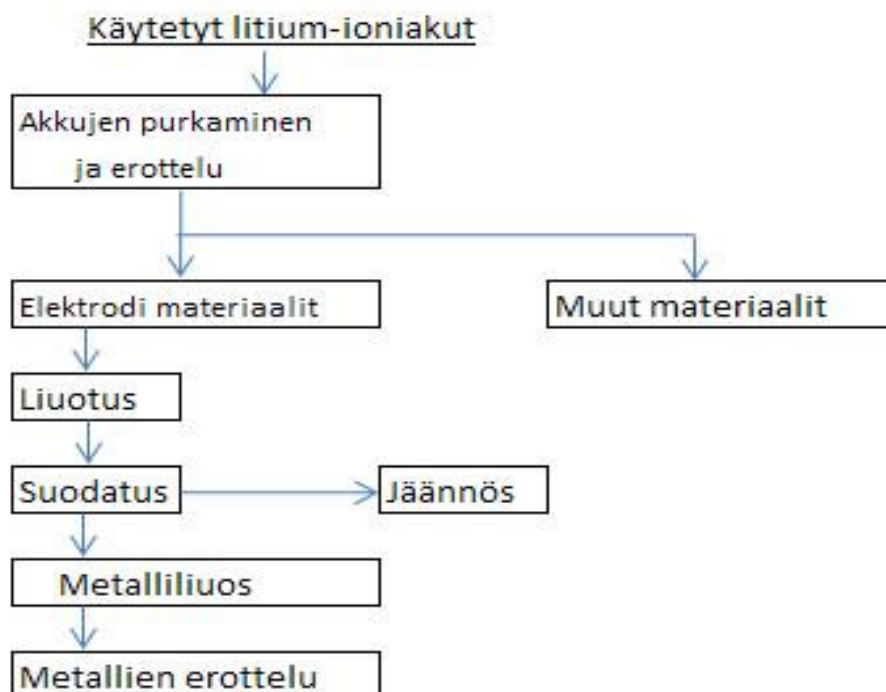
Fysikaaliset	Kemialliset
Murskaus	Happouutto
Seulonta	Biouutto
Magneettierotus	Neste-nesteuutto
Lämpökäsittely	Kemiallinen saostaminen
Mekaaniskemiallinen prosessi	Elektrokemiallinen prosessi
Liuotusprosessi	

Ensin litium-ioniakuille tehtiin mekaanisia esikäsittelyjä, joissa akkujen kuoret erotetaan katodimateriaaleista. Tämän jälkeen erotellut katodimateriaalit liuotettiin ja metallit erotettiin kemiallisilla prosesseilla. (Xu ym. 2007.) Kuviossa 4. on kyseessä eräs mahdollinen prosessi, jonka perusteella akkujen käsittely onnistuu.

Akkujen manuaalisessa purkamisessa on hyvä ottaa turvallisuus huomioon ja käyttää suojalaseja, -hansikkaita ja kaasunaamareita. Eräässä manuaalisessa purkamismenetelmässä ensimmäisessä vaiheessa akkujen muovikuoret irrotettiin käyttäen pientä veistä ja ruuvimeisseliä. Toisessa vaiheessa akkukenno upotettiin nestemäiseen tyypeen neljän minuutin ajaksi. Tämä tehdään sen vuoksi, että akkukennon lämpötila pyrittiin laskemaan turvallisuuden vuoksi, jotta se seuraavassa vaiheessa pystyttiin sahaamaan auki. (Xu ym. 2007.)

Kolmannessa vaiheessa akkukennon päät sahattiin auki ja tämän jälkeen akkukenno halkaistiin myös pituussuunnassa, jotta akkumateriaaleihin päästiin

käsiksi. Elektrodimateriaalit poistettiin suojastaan pihtien avulla. Neljännessä vaiheessa elektrodimateriaalit kierrettiin auki, erotettiin toisistaan ja kuivattiin 60 °C:ssa 24 tunnin ajan. (Xu ym. 2007.)



KUVIO 4. Hydrometallurginen käsittely akuille (mukaillen Xu ym.)

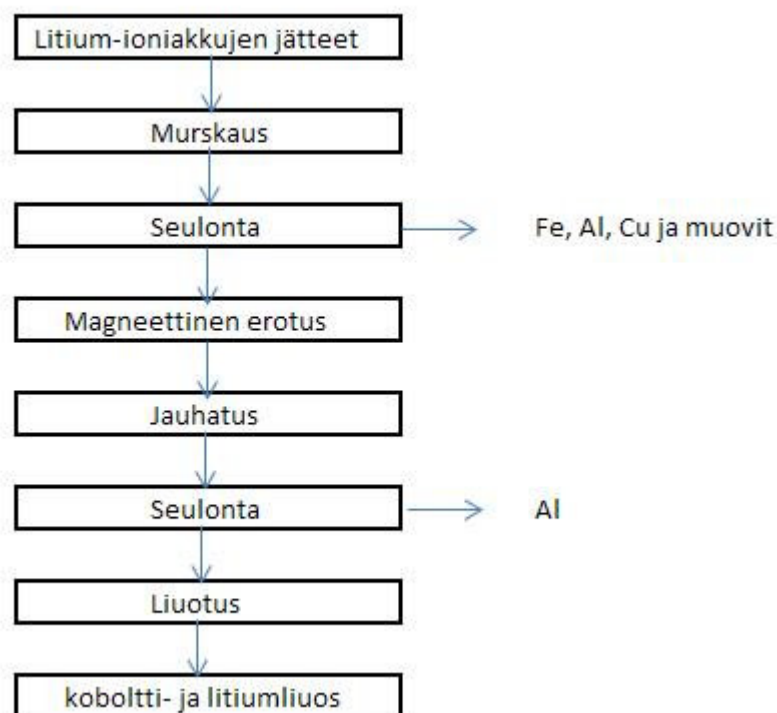
### 3.1 Fysikaaliset kierrätysprosessit

Käytettyjen litium-ioniakkujen kierrätyksessä käytetyt mekaaniset erotusmenetelmät perustuvat aineiden erilaisiin ominaisuuksiin, kuten johtokykyyn, magneettiseen käyttäytymiseen ja tiheyteen. Lämpökäsittelyprosessit liittyvät yleensä teräksen valmistukseen, ferromangaaniin seoksiin ja muihin metalliseoksiin. Mekaaniskemiallisissa prosesseissa käytetään jauhatustekniikkaa, joka saa litiumkobolttioksidin kiderakenteen epäjärjestykseen, jolloin koboltti ja litium voidaan uuttaa happoon. Liuotusprosessissa käytetään erityisiä orgaanisia reagensseja liuottamaan sideaineena käytetty polyvinyylifluoridi (PVDF), joka pitää koossa sekä anodia että katodia. (Xu ym. 2007)

### 3.1.1 Mekaaniset erotusmenetelmät

Journal of Power Sourcesin numerossa 177 julkaistussa artikkelissa esitellään mekaanisia erotusmenetelmiä, joita käytetään yleensä litium-ioniakkujen kierrätyksessä. Näitä käytetään, jotta voidaan käsitellä kotelot, kuoret ja väkevöidä metalli, joka tullaan käsittelemään hydrometallurgisella tai pyrometallurgisella kierrätysprosessilla. (Xu ym. 2007.)

Kaupalliseen mittakaavaan esitellyssä prosessissa litiumkobolttioksidin erotettiin mekaanisesti ja koboltti sekä litium otettiin talteen hydrometallurgisesti. Kokeessa käytettiin seuraavia mekaanisia erotusmenetelmiä: murskaus, seulonta, magneettinen erotus, jauhatus sekä toinen seulontavaihe. Nämä vaiheet suoritettiin, jotta litiumkobolttioksidin saanto saatiin mahdollisimman suureksi. (Xu ym. 2007.) Kuviossa 5 on esitetty tämä mekaaninen erotusmenetelmä.



KUVIO 5. Mekaaninen metallin talteenotto (mukaillen Xu ym. 2007)

Kaksivaiheisella murskauksella ja seulonnalla saatiin otettua talteen tyydyttävä määrä metallipitoisia partikkeleita litium-ioniakkujen jätteistä. Magneettisella erottelulla kotelon sisältämä teräs saatiin eroteltua halutuista metalleista erilleen.

Litiumkobolttioksidia pitivät koossa myös pienet alumiinifolion palaset, jotka eroteltiin hienomurskauksessa. (Xu ym. 2007.)

Mekaanisella erottelulla pystyttiin parantamaan haluttujen metallien saantoa eikä mekaanisen erottelun jälkeen vaadittu myöhemmissä käsittelyvaiheissa suoritettua uuton liuoksen puhdistamista. Sidosaineena käytetty polyvinyylifluoridi ei liennut happoon, joten sekään ei vaadi erillisiä lisävaiheita, koska se jäi suodatuksen jälkeen kakuksi. Myöskään akkujätteiden sisältämä hiili ei liennut happoon, vaan se jäi kellumaan liuoksen pinnalla. Tämän vuoksi myös hiili oli helppo erottaa suodatuksen yhteydessä. (Xu ym. 2007.)

Elektrolyytinä toimiva litiumheksafluorofosfaatti ( $\text{LiPF}_6$ ) hajoasi murskausprosessissa litiumfluoridiksi ( $\text{LiF}$ ) ja fosforipentafluoridiksi ( $\text{PF}_5$ ). Litiumfluoridin litium liukeni happoon liuotuksen aikana. Orgaaniset liuottimet propyleeni-karbonaatti ja dietyylikarbonaatti haihtuivat murskauksen aikana. (Xu ym. 2007.)

Mekaanisten erotusmenetelmien haittana oli, että kaikkia käytettyjen litium-ioniakun komponentteja ei saatu erotettua toisistaan. Komponenttien erottamista vaikeuttivat monimutkaisen rakenteen omaavat orgaaniset ja epäorgaaniset aineet. (Xu ym. 2005.)

### 3.1.2 Lämpökäsittely

Lämpökäsittelymenetelmässä laimealla typpihapolla suoritettua uuton jälkeen jäi kiinteä jäännös, joka sisälsi rauta-, koboltti- ja nikkeliyhdyksideja sekä pieniä jäänteitä mangaani(III)hydroksidia. Kiinteän sakan lämpökäsittely, joka suoritettiin 500-asteisessa muhveliuunissa kahden tunnin ajan, riitti poistamaan jäännöksestä hiilen ja orgaaniset yhdisteet. Lämpökäsittelyn jälkeen seos voitiin suoraan rikastaa metallurgisilla sovelluksilla. (Xu ym. 2007.)

Xu esittelee myös kierrätysprosessin, johon kuuluivat lämpökäsittelyn lisäksi myös mekaaninen käsittely, hydrometallurginen käsittely ja sol-gel-menetelmä. Näillä vaiheilla käytetyistä litium-ioniakuista pyrittiin ottamaan talteen koboltti ja litium ja

valmistamaan aktiivista katodimateriaalia. (Xu ym. 2007.)

Tässä prosessissa kobolttia ja litiumia sisältävät elektrodimateriaalit oli tarkoitus väkevöidä kaksivaiheisella lämpökäsittelyllä. Ensiksi akunäytteet käsiteltiin tunnin lämpökäsittelyllä 100–150-asteisessa muhveliuunissa. Tämän jälkeen näytteet paloiteltiin silppurilla, jonka pyörimisnopeus on korkea. (Xu ym. 2007.)

Toisessa vaiheessa elektrodimateriaalit erotettiin sähkövirrankerääjistä täryttävällä seulonnalla. Seuraavaksi näytettä käsiteltiin 500–900-asteisessa uunissa 0,5–2 tunnin ajan, jolloin siitä saatiin poltettua hiili ja sideaine pois. Tämän käsittelyn jälkeen näytteestä jäi jäljelle aktiivinen katodimateriaali  $\text{LiCoO}_2$ , joka uutettiin typpihappoon. Seuraavaksi geeli laitettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettuun upokkaaseen ja kalsinoitiin jauheeksi 500–1000 asteessa. (Xu ym. 2007.)

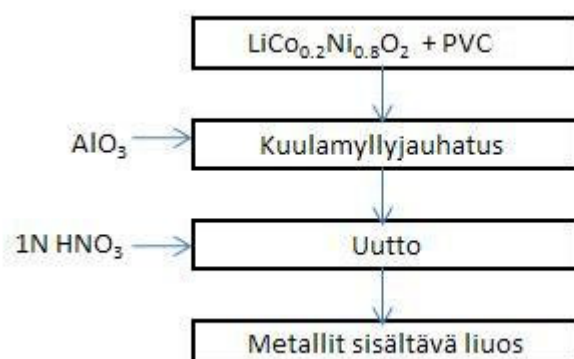
Lämpökäsittelyn etuna oli se, että yksinkertaisilla ja sopivilla prosesseilla saadaan talteen elektrodimateriaalit. Samalla kuitenkin haittana oli vaadittu savukaasujen puhdistus. Näillä prosessin vaiheilla orgaanisia aineita ei saatu talteen, joten savukaasut oli puhdistettava. (Xu ym. 2007.)

### 3.1.3 Mekaaniskemiallinen prosessi

Koboltin ja litiumin talteenottoon on löytynyt tehokas prosessi, jossa litiumkobolttioksidia ( $\text{LiCoO}_2$ ) jauhatetaan yhdessä polyvinyylidikloridin (PVC) kanssa kuulamylyssä. Prosessissa  $\text{LiCoO}_2$  ja PVC olivat tekemisissä vain ilman kanssa, jolloin niistä syntyi jauhatuksen yhteydessä koboltti- ja litiumklorideja. Polyvinyylidikloridi toimi kloorin lähteenä tässä mekaaniskemiallisessa reaktiossa, joka esitellään kuviossa 6. (Xu ym. 2007.)

Koboltti- ja litiumkloridit liuotettiin veteen, jotta koboltti ja litium saatiin uutetuksi. Litiumkobolttioksidin ja polyvinyylidikloridin välillä tapahtuvassa mekaaniskemiallisessa reaktiossa syntyi veteen liukenevia klorideja. Siksi jauhatusvaihe oli tärkeä saannin parantamiseksi. (Xu ym. 2007.)





KUVIO 6. Mekaaniskemiallinen akkukemikaalien talteenotto

Koboltin ja litiumin tuotto kasvoi samalla, kun jauhatukseen käytettyä aikaa lisättiin. 30 minuutin jauhatuksella saatiin otettua talteen lähes 100 prosenttia akuissa käytetystä koboltista ja litiumista. Vastaavasti noin 90 % polyvinyylikloridin klorideista saatiin muutettua epäorgaanisiksi klorideiksi samassa ajassa. Tällöin akuista saadaan litiumkobolttioksidin lisäksi otettua talteen myös PVC. (Xu ym. 2007.)

Polyvinyylifluoridia sisältävälle  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ :lle suoritettiin kuulamylyjauhatus. Sama kuulamylyjauhatus suoritettiin myös  $\text{AlO}_3$ -jauheen kanssa. Kuulamylyjauhatuksen jälkeen huoneenlämmössä suoritettu  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ :n uuttaminen toteutettiin 1-normaalisella typpihapolla. (Xu ym. 2007.)

Kiteinen  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  jauhettiin kuulamylyssä, jolloin sen kiderakenne hajosi sekä 60 että 240 minuutin käsittelyssä. Molemmat kokeet suoritettiin  $\text{AlO}_3$ -jauheella ja ilman jauhetta. Tämän kokeen perusteella nähtiin, että  $\text{AlO}_3$ -jauheen lisääminen parantaa tätä mekaaniskemiallista reaktiota. Lähtöaineen koboltista, litiumista ja nikkelistä saatiin typpihapolla uutettua yli 90 %, kun  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ :n sekaan lisättiin  $\text{AlO}_3$ -jauhetta. PVDF:n fluorista vain noin yksi prosentti oli liuennut suodokseen, kun  $\text{AlO}_3$ -jauhetta käytettiin, mutta ilman jauhetta suoritetuissa kokeissa suodoksessa ei havaittu yhtään fluoria. (Xu ym. 2007.)

### 3.1.4 Liuotusprosessi

Xun esittelemässä laboratoriomittakaavan prosessissa käytettyjä litium-ioniakkuja pystyttiin kierrättämään ilman anodin ja katodin erottelua. Prosessissa akkukennot käsiteltiin N-metyylipyrrolidonilla 100 °C:n lämmössä tunnin ajan. Litiumkobolttioksidi saatiin eroteltua tukiaineista tehokkaasti ja näin ollen  $\text{LiCoO}_2$  saatiin otettua talteen. Myöskin alumiini ja kupari onnistuttiin saamaan talteen metallisessa muodossa. Vaikka prosessi oli muuten varsin sopiva, niin sideaine ja rullatut elektrodit vaikeuttivat litiumkobolttioksidin talteenottoa. (Xu ym. 2007.)

Prosessissa  $\text{LiCoO}_2$  saatiin helposti eroteltua sideaineesta ja näin ollen voitiin helpottaa alumiinin ja koboltin myöhempää talteenottoa. Prosessissa oli merkittäviä haittoja, kuten polyvinyylifluoridin liukeneminen liuottimeen ja N-metyylipyrrolidonin kallis hinta. Hinnan vuoksi N-metyylipyrrolidoni ei sovellu kovin hyvin suuremman mittakaavan operaatioihin. Tämän prosessin kannalta on tärkeää tehdä tutkimustyötä halvemmän liuottimen löytämiseksi ja liuottimen regeneroimiseksi. (Xu ym. 2007.)

### 3.2 Kemiaalliset prosessit

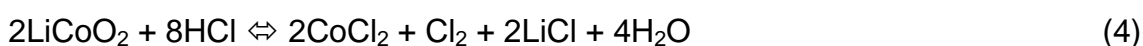
Kemiaalliset kierrätysmenetelmät koostuvat yleensä liuotuksesta hapolla tai emäksellä, kemiaallisesta saostuksesta, suodatuksesta, uuttamisesta tai muista prosesseista. Liuotuksella pyritään saamaan metallit liuosmuotoon. Metallien ollessa liuosmuodossa niitä voidaan ottaa talteen saostamalla ne pH:n avulla, lisäämällä jotain saostuskemikaalia tai elektrolyysillä. (Xu ym. 2007.)

Liuos voidaan erotella myös orgaanisella liuottimella suoritettulla neste-neste-uutolla. Liuotin yhdistyy metalliseen ioniin erottaen metallin liuoksesta. Neste-nesteuutolla eroteltu metalli voidaan ottaa talteen elektrolyysillä tai saostamalla. (Xu ym. 2007.)

### 3.2.1 Happouutto

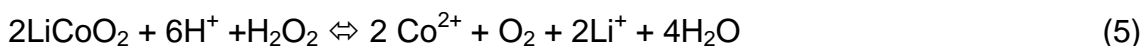
Muovista erotellulle jauheelle, raudan palasille ja paperijäänteille suoritettiin happouutto, jotta halutut metallit saatiin siirrettyä vetiseen liuokseen. Käytetyistä akuista saadun  $\text{LiCoO}_2$ :n uutto suoritetaan yleensä rikkihapolla ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), suolahapolla ( $\text{HCl}$ ) ja typpihapolla ( $\text{HNO}_3$ ). (Xu ym. 2007.)

Litiumkobolttioksidin uuttoa on tutkittu myös rikkihapokkeella ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ),  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ :lla ja suolahapolla. Suoritetut kokeet osoittivat koboltin saannon olevan paras, kun näistä kolmesta liuottimesta käytettiin suolahappoa. Myös korkeamman lämpötilan havaittiin parantavan koboltin liukenemista. Uutossa tapahtuva  $\text{LiCoO}_2$ :n reaktio, kun liuottimena käytettiin  $\text{HCl}$ :a, on seuraava: (Xu ym. 2007.)



Suolahapon käyttämisen vuoksi edellä mainitussa reaktiossa muodostuu kloorikaasua ( $\text{Cl}_2$ ). Tämän vuoksi pitäisi asentaa erityiset antiseptiset laitteistot käsittelemään reaktiossa syntynyttä klooria. Kloorin käsittelyyn tarkoitetut laitteistot tulevat kuitenkin nostamaan kierrätyskuluja ja suoraan ilmaan päästessään kloori saattaa aiheuttaa vakavia ympäristöriskejä. (Xu ym. 2007.)

Kyseisen ongelman ratkaisemiseksi on tutkittu litiumkobolttioksidin uuttamista rikki- ja typpihapoilla. Reaktioissa käytettiin happojen lisänä myös vetyperoksidia, jolloin hapon määrää pystyttiin vähentämään merkittävästi. Litiumkobolttioksidin uuttamisessa vetyperoksidilla ja rikki- tai typpihapolla tapahtui seuraava reaktio: (Xu ym. 2007.)



Suoritetut kokeet osoittivat uuton tehokkuuden lisääntyneen 45 % koboltilla ja 10 % litiumilla, kun uuttopelkistyksessä pelkistäjänä käytettiin vetyperoksidia. Vertailukohteena tässä kokeessa oli uuton suorittaminen pelkällä typpihapolla. Koboltin uutotehokkuus parani, koska vetyperoksidin käyttö vähensi  $\text{Co}^{3+}$ :n syntymistä ja lisäsi  $\text{Co}^{2+}$ :n syntymistä, joka liukenee  $\text{Co}^{3+}$ :aa paremmin. (Xu ym. 2007.)

### 3.2.2 Biouutto

Biohydrometallurgiset prosessit ovat vähitellen korvanneet hydrometallurgisia prosesseja. Biohydrometallurgisten prosessien etuja ovat parempi tehokkuus, alhaisemmat kustannukset ja prosessin yksinkertaisuus. Kiinteän jätteen biohydrometallurginen prosessointi on samanlainen kuin luonnollinen biogeokemiallinen metallin kierto. Sen lisäksi prosessi vähentää resurssien tarvetta, kuten malmien, energian ja kaatopaikkatilan käyttöä. (Xu ym. 2007.)

Biouutolla suoritetussa tutkimuksessa selvitettiin koboltin ja litiumin biouuttoa käytetyistä litium-ioniakuista. Tutkimuksessa käytettiin asidofiilisiä bakteereja, *acidithiobacillus ferro-oxidans*seja, jotka vapauttavat rikkiä alkuainemuodossa sekä rauta(II)-ioneja. Rikki ja rauta(II)-ionit toimivat raaka-aineina ja energialähteinä uuton liuottimina toimiville rikkihapolle ja rauta(III)-ionille. Nämä aineenvaihduntatuotteet auttavat liuottamaan metalleja käytetyistä litium-ioniakuista. (Xu ym. 2007.)

Tutkimuksen tulokset osoittivat, että akkukatodien metallien liuottaminen on mahdollista käyttämällä asidofiilisiä bakteereja. Nämä solut pystyivät lisääntymään liuottimessa, jossa oli alkuainerikkiä ja rautaa niiden energialähteeksi. Tuloksista ilmeni, että *ferro-oxidans*-bakteerit pystyivät tuottamaan rikkihappoa ja näin epäsuorasti uuttamaan metalleja käytetyistä litium-ioniakuista. EDXA-analyysi osoitti litiumin liukenemisnopeuden olevan hitaampi kuin koboltin. (Xu ym. 2007.)

Rauta(II)-ionin käyttö uuttokokeessa nopeutti bakteerien lisääntymistä liuottimessa. Rauta(III)-ioni saostui metallien joukkoon liuotusjätteeksi. Mitä korkeampi rauta(II)-ionien konsentraatio oli, sitä hitaammin metallit liukenivat. Korkeampi kiintoainepitoisuus esti bakteerien toimintaa prosessissa, koska korkean metallipitoisuuden uskotaan olevan bakteereille myrkyllistä. Nykyiset biohydrometallurgiset litium-ioniakkujen kierrätysprosessit ovat vielä kehitysvaiheessa. (Xu ym. 2007.)

Myöhemmin suoritettu tutkimus osoitti bakteerisolujen voivan aiheuttaa mineraalien hajoamista suoran kontaktin kautta tai ilman suoraa kontaktia. Ilman

kontaktia toimivia mekanismeja käytetään planktonisten bakteerien toimesta. (Xin, D. Zhang, X. Zhang, Xia, Wu, Chen ja Li 2009.)

Planktoniset bakteerit hapettivat rauta(II)-ionin, jonka seurauksena muodostunut rauta(III)-ioni pystyi ottamaan kontaktin mineraalin pintaan pelkistyen samalla. Pelkistynyt rauta(II)-ioni osallistui uudelleen hapettavaan reaktioon. Kontaktimekanismi toimi niin, että suurin osa soluista kiinnittyi sulfidimineraalien pinnalle. Tämä tarkoittaa sitä, että elektrokemiallinen prosessi, joka aiheutti sulfidimineraalien hajoamisen, tapahtui bakteerisolujen ja sulfidimineraalin rajapinnalla. (Xin ym. 2009.)

Bakteerit osallistuivat mineraalien liukenemiseen muodostamalla rauta(III)-ionin hapettajaksi, joka seuraavaksi hapetti hajoamisesta muodostuneet rikkiyhdisteet. Litium-ioniakuissa metallit eivät kuitenkaan ole sulfideina vaan metallien hydroksideina ja oksideina. (Xin ym. 2009.)

Xinin ym. tekemässä tutkimuksessa tutkittiin liukenemiskäyttäytymistä olosuhteissa, joissa litium-ioniakkukemikaalit olivat sekä dialyysipusseihin suljettuna että ilman dialyysipussia. Dialyysipussin läpi pääsivät  $H^+$  sekä rauta-ionit  $Fe^{2+}$  ja  $Fe^{3+}$ , mutta samalla se pystyi estämään bakteerien suoran kosketuksen elektrodimateriaaliin. Kokeessa käytettiin kuutta koepulloa, joissa kolmesta akkukemikaalit oli suljettu dialyysipussiin. Molemmista olosuhteista yhdessä koepulloista oli S-järjestelmä, toisessa  $FeS_2$ -järjestelmä ja kolmannessa  $S + FeS_2$ -järjestelmä. (Xin ym. 2009.)

Dialyysipussilla ei ollut kovinkaan suurta merkitystä koboltin ja litiumin liukenemiseen. Kolmen erilaisen biouuttojärjestelmän kesken huomattiin eroja sekä liukenemisessä että prosessin tehokkuudessa. Tutkimuksen tuloksista huomattiin, että koboltin ja litiumin liukeneminen on suuresti riippuvainen bakteerien aikaansaamasta hapetus/pelkistysmekanismeista sekä rikkihaposta, eikä niinkään suoraan bakteereista. (Xin ym. 2009.)

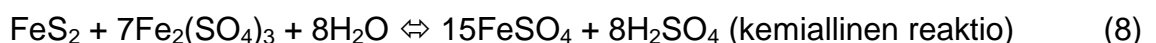
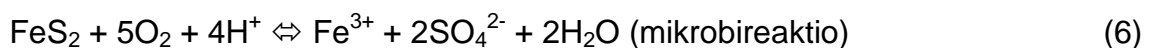
Alhaisimman pH:n saavuttanut, vain lisättyä rikkiä sisältänyt järjestelmä, osoittautui litiumin liukenemisen kannalta parhaaksi. Pelkkää  $FeS_2$ :a sisältäneen

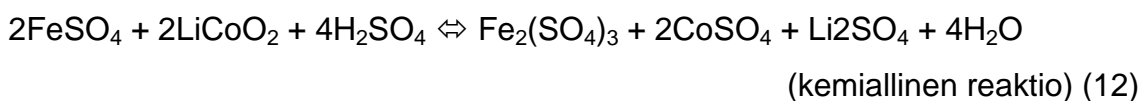
järjestelmän pH nousi korkeimmaksi, joten se pystyi liuottamaan litiumia vähiten. Litiumin liukenemisen ja pH:n välillä havaittiin selvä yhteys, joten tästä on pääteltävissä, että bakteerien aikaansaama rikkihappo liuotti elektrodimateriaalien sisältämää litiumia. (Xin ym. 2009.)

Koboltin liukenemisen kannalta huonoimmaksi liuotusjärjestelmäksi osoittautui rikkiä sisältänyt järjestelmä. Vaikka kyseisellä järjestelmällä oli suurin happo-liuotusominaisuus, niin biouutolla tapahtuvan koboltin liukenemisen kannalta se osoittautui huonoimmaksi vaihtoehdoksi. Koboltin liukenemisen kannalta rautaa sisältävät  $S + FeS_2$ - ja  $FeS_2$ -järjestelmät osoittautuivat parhaimmiksi vaihtoehdoiksi. Nämä havainnot osoittavat koboltin liukenemisen riippuvan happoliukenemisen lisäksi myös bakteerien muodostamista mekanismeista, joita esiintyy  $FeS_2$ - ja  $S + FeS_2$ -järjestelmissä. (Xin ym. 2009.)

Käytetyt litium-ioniakut sisältävät sekä liukenevaa  $Co^{2+}$ -ionia että liukenematonta  $Co^{3+}$ -ionia. Vaikka S-järjestelmässä  $Co^{2+}$ -ionin liukeneminen osoittautui suurimmaksi, niin  $Co^{3+}$ -ionin liukenemattomuus heikensi biouuttotehokkuuden kaikista huonoimmaksi kyseisissä järjestelmissä. (Xin ym. 2009.)

$FeS_2$ -liuotusjärjestelmässä energialähteen metabolismi muodosti rikkihappoa ja rauta(III)-ioneja. Rikkihappo aiheutti suoraa liukenemista  $Co^{2+}$ -ioneille.  $Fe^{3+}$ -ioni sai aikaan sarjan hapetus/pelkistysreaktioita, joiden seurauksena syntyi  $Fe^{2+}$ -ioneja, jotka pystyivät liuottamaan happoon liukenemattomia  $Co^{3+}$ -ioneja. Mikrobien aiheuttama bioliuotus tapahtuu seuraavalla tavalla: (Xin ym. 2009.)



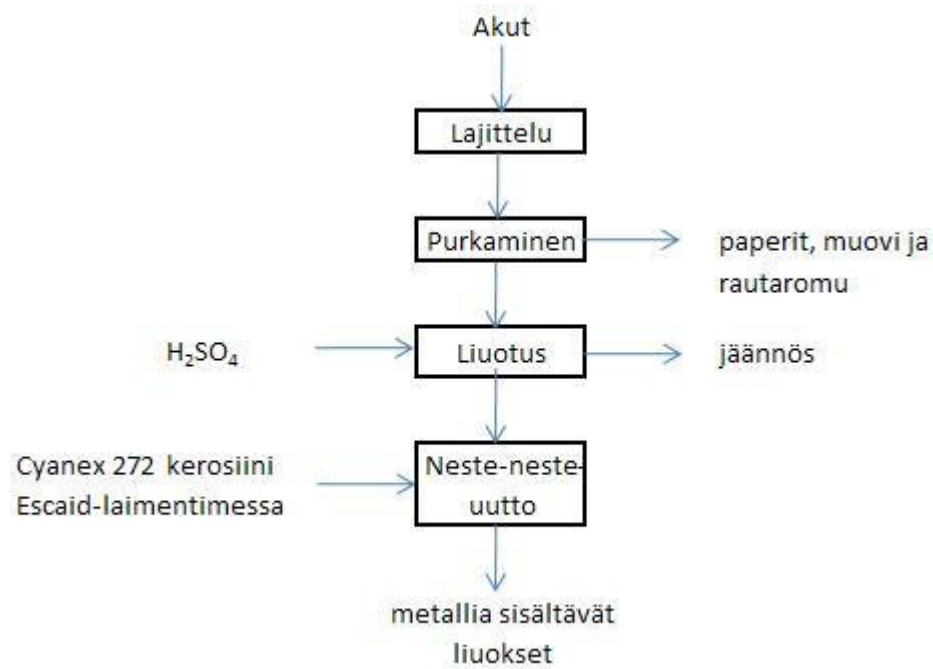


S + FeS<sub>2</sub>-järjestelmässä bakteerit pystyivät tuottamaan runsaasti rikkihappoa rikin biohapetuksen avulla, mikä on havainnollistettu reaktioyhtälössä 9. Tämän vuoksi Co<sup>2+</sup>-ionien liukeneminen oli voimakkaampaa kuin FeS<sub>2</sub>-järjestelmässä. Alhaisempi pH lisäsi Fe<sup>3+</sup>-ionien muodostumista FeS<sub>2</sub>:n biohapetuksella reaktioyhtälön 6 kuvailemalla tavalla. Tämän seurauksena kemiallisten reaktioiden seurauksena syntyi lisää Fe<sup>2+</sup>-ioneja, jotka johtivat Co<sup>3+</sup>-ionien pelkistymiseen ja samalla kobolttia liukeni enemmän. (Xin ym. 2009.)

### 3.2.3 Neste-nesteuutto

Hydrometallurgisissa prosesseissa, joissa halutaan ottaa talteen koboltti, kupari ja litium, käytetään yleensä sellaisia liuottimia, kuten di-(2-etyyliheksyyli)-fosforihappoa ((C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H, D2EHPA), bis-(2,4,4-tri-metyyli-pentyyli)-fosforihappoa (Cyanex 272), trioctylaminea ([CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>]<sub>3</sub>N), dietyyliheksyyli-fosforihappoa (DEHPA) tai 2-etyyliheksyyli-fosforihapon mono-2-etyyliheksyyli-esteriä (PC-88A). (Xu ym. 2007.)

Hydrometallurgisessa laitoksessa metallien puhdistukseen ja erotteluun käytettiin liuottimena Cyanex 272:a. Tässä laitoksessa yleisten metallien erottelu matkapuhelimissa käytetyistä NiCd-, NiMH- ja litium-ioniakuista osoittautui teknisesti mahdolliseksi. Kuviossa 7 on esitetty Cyanex 272:lla tehdyn neste-nesteuuton eri vaiheet, jotka ovat akkujen esikäsitteleminen, rikki-happoliuotus ja metallien erotus neste-nesteuutolla. (Xu ym. 2007.)



KUVIO 7. Neste-nesteuuton vaiheet (mukaillen Xu ym. 2007.)

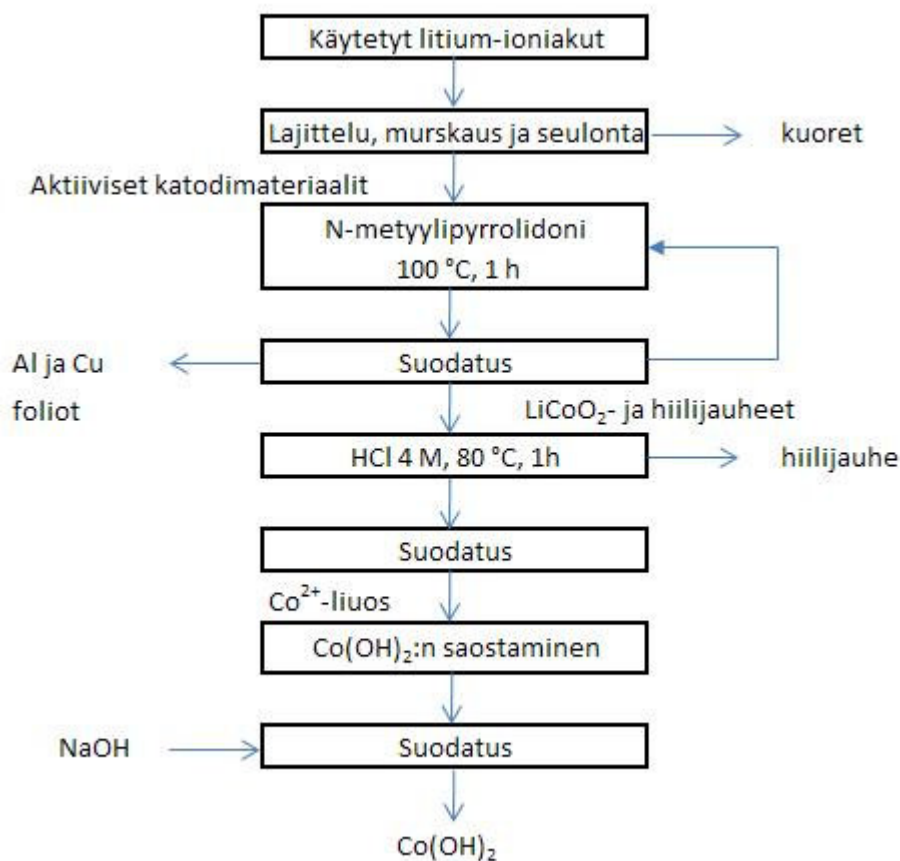
Metallien erotus Cyanex 272 -neste-nesteuutolla on suoritettava kahdessa vaiheessa. Ensin alumiini liuotettiin pH-alueella 2,5–3,0 ja tämän jälkeen koboltti erotettiin pH:ssa 4,5, jolloin litium jäi kuitenkin liuokseen. On osoitettu, että nikkelin ja koboltin talteenotto matkapuhelimien akuista on taloudellisesti tarpeeksi kannattavaa, koska niiden hinta ja laatu ovat tarpeeksi korkeat. Cyanex 272 pystyi erottamaan litium-ioniakuista koboltin litiumista. (Xu ym. 2007.)

Prosessin etuja olivat erittäin helpot toimintaolosuhteet, alhainen energian kulutus ja hyvä erotustehokkuus. Koboltti, kupari, litium ja nikkeli saatiin hyvin talteen ja talteenotetut tuotteet saavuttivat erittäin suuren puhtauden. Prosessin suurimmaksi haitaksi osoittautui sen hinta. Tutkitut liuottimet ovat erittäin kalliita ja niiden käyttö teollisuusmittakaavassa tulee erittäin kalliiksi. Tämän vuoksi olisi tärkeää löytää sopiva ja halpa liuotin, jotta käsittelykuluja pystytään pienentämään. (Xu ym. 2007.)



### 3.2.4 Kemiallinen saostaminen

Kemiallisessa saostamisessa pyritään saostamaan arvokkaat metallit litium-ioniakuista. Laboratoriomittakaavan prosessissa litium-ioniakut pyrittiin käsittelemään ja kierrättämään. Tämä prosessi koostui lajittelusta, murskauksesta ja seulonnasta, aktiivisten materiaalien valikoivasta erottelusta, koboltin ja litiumin liukenemisesta sekä kobolttihydroksidin saostumisesta. Koboltti liukeni suolahappoliuokseen, josta se saatiin talteen koboltti-hydroksidina ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), kun liuokseen lisättiin 4-molaarista NaOH:ia. Kobolttihydroksidin saostuminen alkoi pH 6:ssa ja se voitiin suorittaa myös pH 8:ssa. (Xu ym. 2007.)



KUVIO 8. Akkukemikaalien saostamisprosessi (mukaillen Xu ym. 2007)

Ihanteellisesti kobolttihydroksidin saostamiseen sopisi ammoniakki, koska se on heikko emäs ja muodostaa puskuriliuoksen pH 9:ään. Ammoniakki muodosti kuitenkin vakaita yhdisteitä koboltin kanssa aiheuttaen hydroksidin osittaisen hajoamisen, mikä vaikeutti koboltin talteenottoa. Näin ollen NaOH pysyi pienillä

liuosmäärillä parhaana vaihtoehtona. Teollisuuskäytössä pH pystytään pitämään tietyllä alueella pH-mittareiden avulla. Saostettu kobolttihydroksidi voidaan helposti erotella muusta liuksesta suodatuksen avulla ja kierrättää. (Xu ym. 2007.)

Kemiallinen saostaminen on yksinkertaisempi prosessi kuin neste-neste uutto. Kemiallisella saostamisella saadaan myös selvästi suuremmat määrät metalleja talteen litium-ioniakuista kuin neste-neste uutolla. Saostamisella saadaan tuotteen puhtaus vastaamaan kemikaalituotteiden vaatimuksia ja kierrätyskustannukset pysyvät matalina. Tärkeintä tälle prosessille on oikean saostuskemikaalin valitseminen. (Xu ym. 2007.) Kuviossa 8 on esitelty akkukemikaalien talteenotto saostamalla.

### 3.2.5 Elektrokemiallinen prosessi

Typpihapolla litiumkobolttioksidista uutetut koboltti-ionit muuttuivat potentiostaattisesti kobolttihydroksidiksi titaanielektrodilla. Täten kuivatusprosessilla saatiin talteen kobolttioksidia. Kokeessa katodia tutkittiin voltammetrian avulla. (Xu ym. 2007.)

Selvästi havaittava sähkövirtapiikki osoitti, että hydroksidi-ionit muodostuivat elektrodin läheisyydessä happi- ja nitraatti-ionien sähköisellä pelkistymisellä. Nämä ionit nostavat titaanin pinnan pH:n korkeammaksi. Näissä pH-olosuhteissa kobolttihydroksidi saostui titaanin pinnalle ja lämpökäsittelyn vuoksi kobolttihydroksidista muodostui kobolttioksidia. Seuraavat reaktioyhtälöt esittelevät prosessissa tapahtuvat reaktiot: (Xu ym. 2007.)





Hajonneiden  $\text{O}_2$ :n ja nitraatti-ionin pelkistyminen voi nostaa paikallisesti elektrodin pinnan pH:ta. Sopivat pH-olosuhteet voivat tehdä kobolttioksidin saostumisen mahdolliseksi. Siksi tämä prosessi tarjoaa hyvän keinon kobolttioksidin talteenotolle. (Xu ym. 2007.)

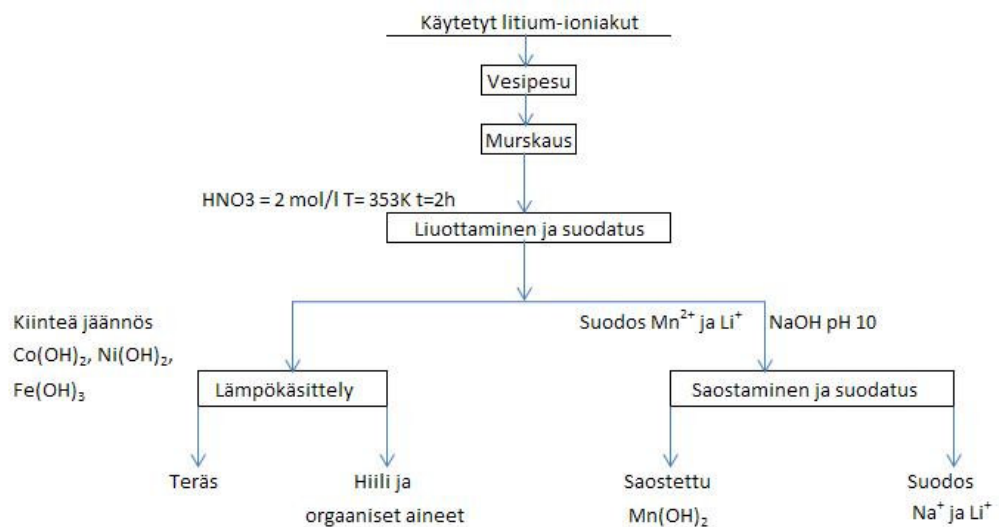
Rikkihappoliuotusta ja elektrolyysiä on myös käytetty tutkittaessa koboltin talteenottoa käytetyistä litium-ioniakuista. Käytetyn litium-ioniakun koboltista lähes 100 % saatiin liuotettua käyttämällä liuotuksessa 10-molaarista rikkihappoa 70 C°:n lämmössä tunnin vaikutusajalla. Liuos puhdistettiin 90 C°:n lämmössä hydrolyysilaskeutuksella pH:n ollessa 2,0–3,0. Katodikoboltti tuotettiin elektrolyysillä virrantiheyden ollessa 235 A neliömetriä kohden. Koboltin nettotuotto oli yli 93 prosenttia. (Xu ym. 2007.)

Prosessin uskotaan olevan toteuttamiskelpoinen teollisena prosessina. Hydrometallurgisiin prosesseihin verrattuna elektrolyysillä saadun koboltin puhtaus oli korkealuokkaista. Prosessilla saadaan aikaan korkealuokkaisen puhdasta kobolttia, koska elektrolyysi ei tuota muita aineita. Prosessin haittana on kuitenkin suuri sähkönkulutus. (Xu ym. 2007.)

## 4 YHDISTETYT KIERRÄTYSPROSESSIT

### 4.1 Yhdistetty prosessi 1

Litium-ioniakuille pyrittiin kehittämään yksinkertaisia ja keskenään yhteensopivia operaatioita sisältävä kierrätysprosessi. Tämä prosessi koostui elektrodimateriaalien murskauksesta, laimeassa hapossa suoritetusta selektiivisestä liuotuksesta, suodoksen kemiallisesta käsittelystä ja kiinteän jäännöksen lämpökäsittelystä. (Xu ym. 2007.) Kuviossa 9 on esitelty prosessin kulku.



KUVIO 9. Yhdistetyt kierrätysprosessit (mukaillen Xu ym. 2007.)

Kokeessa käytetyn materiaalin heterogeenisyys varmistettiin käyttämällä 15:tä erimerkkistä käytettyä litium-ioniakkua, joilla kaikilla oli erilainen koostumus. Ensimmäisen suodatuksen jälkeen litiumista saatiin otettua 100 % talteen ja samalla myös 95 % mangaanista. Tämän jälkeen lisätyllä lipeällä saatiin saostettua mangaanihydroksidit. Lisätty  $\text{NaOH}$  nosti liuoksen pH:n kymmeneen ja mahdollisti litiumin ja mangaanin hyvän erottelun. Saostunut  $\text{Mn(OH)}_2$  oli helppo erottaa liuoksesta suodatuksen avulla. (Xu ym. 2007.)

Lipeästä muodostuvat  $\text{Na}^+$ -ionit saatiin otettua talteen  $\text{Li}^+$ -ionien kanssa suodoksena. Ensimmäisestä suodatuksesta jäänyt kiinteä jäännös, joka koostui koboltti-, nikkeli- ja rautahydroksideista sekä pienistä mangaanihydroksidijäämistä, käsitel-

tiin muhveliuunissa 500 asteessa kahden tunnin ajan. Siinä ajassa jäännöksestä pystyttiin poistamaan hiili ja orgaaniset aineet. Tämä prosessi vaati vain hyvin yksinkertaisen laitteiston ja oli samalla turvallinen sekä taloudellisesti kannattava. Akkukemikaalit saatiin tällä prosessilla hyvin tehokkaasti talteen. (Xu ym. 2007.)

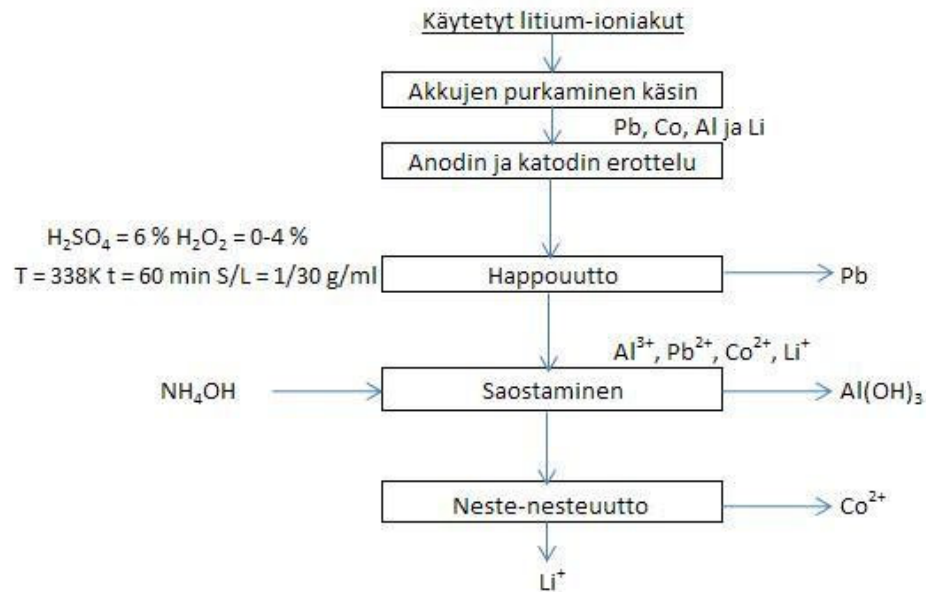
## 4.2 Yhdistetty prosessi 2

Hydrometallurgisia vaiheita käyttävä prosessi keskittyi koboltin talteenottoon litiumioniakuista. Koboltin lisäksi prosessilla saatiin otettua talteen alumiinia, litiumia ja lyijyä. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa akut purettiin käsin, jonka seurauksena elektrodimateriaalit saatiin jatkokäsittelyyn ilman kotelon sisältämää rautaa ja muovia. Tämän jälkeen anodit ja katodit eroteltiin käsin, jotta lyijyä ei mene myöhempään käsittelyyn. (Xu ym. 2007.)

Seuraavassa vaiheessa suoritettiin rikkihappouutto, jonka tarkoituksena oli siirtää metallit kiinteästä jäännöksestä liuosmuotoon. Tässä vaiheessa rikkihapon lisäksi käytettiin myös vetyperoksidia. Uuton jälkeen liuksesta saostettiin alumiini alumiinihydroksidina ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) pois. Saostamiseen käytetyn kemikaalin, ammoniumhydroksidin ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), tarkoituksena oli nostaa liuoksen pH:ta, jonka seurauksena alumiini saostui. (Xu ym. 2007.)

Alumiininpoiston jälkeen liukseen jäi vielä koboltia ja litiumia. Tälle liukselle suoritettiin neste-nesteuutto Cyanex 272 -kemikaalia käyttäen. Tällä vaiheella koboltti ja litium pystyttiin erottamaan väkevöidyiksi metalliliuoksiksi, joille oli mahdollista suorittaa elektrolyysi. (Xu ym. 2007.) Kuviossa 10 on selvitetty tämän prosessin kulku.

Tutkimukset osoittivat, että rikkihapolla ja vetyperoksidilla suoritettun uuton jälkeen 55 % alumiinista, 80 % koboltista ja 95 % koboltista pystyttiin ottamaan talteen katodista. Neste-nesteuutolla koboltista onnistuttiin ottamaan talteen 85 % ja koko prosessilla koboltista saatiin noin 50 % talteen. Tutkimuksessa jokainen eri vaihe suoritettiin erillisenä panoksena, joten optimoimalla prosessia on mahdollista parantaa talteen otetun koboltin määrää. (Xu ym. 2007.)



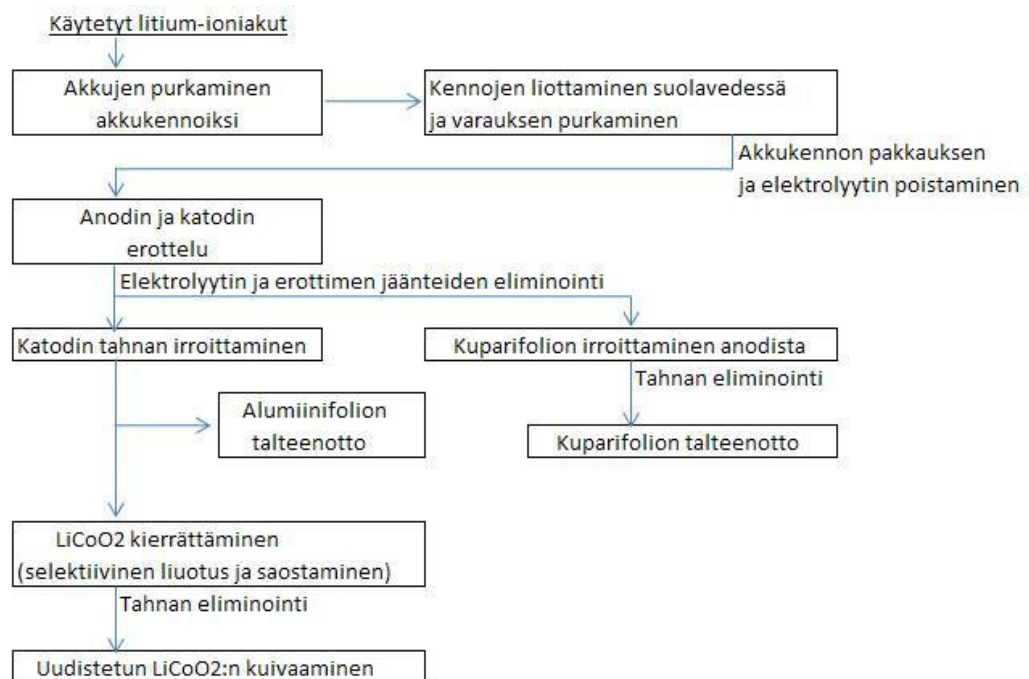
KUVIO 10. Kuvaus hydrometallurgisesta prosessista, jonka tarkoituksena on ottaa talteen alumiini, koboltti, litium ja lyijy (mukaillen Xu ym. 2007.)

### 4.3 Yhdistetty prosessi 3

Kuviossa 11 esitellyn loppuun kulutetun litiumkobolttioksidin talteenottoon ja uudistamiseen kehitetyssä Etoile-Rebatt-teknologialla suoritettussa prosessissa käytettiin viittä eri vaihetta, jotta uudistettua elektrodimateriaalia voitiin valmistaa. Litium-ioniakut, joiden varaus oli purettu, purettiin akkukennoiksi. Akkukennoille suoritettiin liotus suolavedessä, jonka jälkeen niihin varautunut energia purettiin turvallisuuden saavuttamiseksi. Tämän jälkeen akkukennojen anodi ja katodi eroteltiin käsin. (Xu ym. 2007.)

Katodista saatiin irrotettua 16,678 kg mustaa tahnaa, jolle suoritettiin elektrokemiallisen käsittelyn lisäksi lämpökäsittely. Tahna upotettiin kierrätys-laitteistoon, jonka liuos sisälsi 4 M  $\text{LiOH}$ :ia ja  $\text{KOH}$ :ia sekä platinaelektrodin tuotteiden keräämistä varten. Kierrätysreaktio suoritettiin 40–100 asteessa ja samaan aikaan laitteiston elektrodia kuormitettiin virrantiheydellä 0,001–1,0  $\text{mA/cm}^2$ . Kierrätysreaktio riippui loppuun kulutetun litiumkobolttioksidin liukenemisesta, liuenneen litiumkobolttioksidin kerääntymisestä platinaelektrodille, uudistetun litiumkobolttioksidin

kalvon muodostumisesta ja uudistetun litiumkoolttioksidijauheen saostumisesta  $\text{LiCoO}_2$ -kalvon pinnalta. (Xu ym. 2007.)



KUVIO 11. Etoile-Rebatt teknologialla suoritetun litium-ioniakkujen kierrättämisen eri vaiheet (mukaillen Xu ym. 2007.)

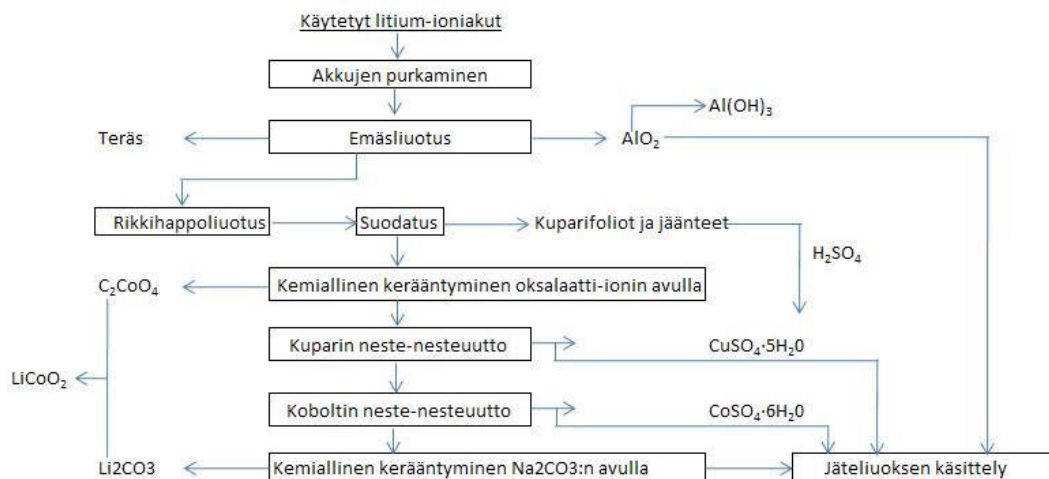
Kierrätetty litiumkoolttioksidi suodatettiin, pestiin tislattulla vedellä kahdesti ja kuivattiin 80 asteessa 10 tunnin ajan. 16,678 kilogrammasta katodimateriaalia saatiin prosessissa otettua talteen 12,564 kg. Litiumkoolttioksidin rakenteellinen ja aineellinen puhtaus pystyttiin varmentamaan erilaisilla analyyseilla ja prosessi osoittautui taloudellisesti kannattavaksi. Uudistetun  $\text{LiCoO}_2$ :n ominaisuudet osoittautuivat riittävän hyviksi, kun purkautumis-kapasiteetti oli 134,8 mAh/g ja se säilyi 95,9-prosenttisesti 50 lataussyklin jälkeen. (Xu ym. 2007.)

#### 4.4 Yhdistetty prosessi 4

Hydrometallurgisiin menetelmiin perustuvassa prosessissa käytettiin erikseen akkujen purkamiseen suunniteltua konetta. Tutkimuksessa pyrittiin saamaan selville kobolttin ja kuparin erottelun mahdollisuus neste-nesteuutolla. Kierrätysprosessi koostui kobolttin, kuparin ja litiumin kemiallisesta kerääntymisestä, neste-

nesteuuttoa käyttävistä menetelmistä ja taltioitujen aineiden syntetisoimisesta litiumkobolttioksidiksi. (Xu ym. 2007.)

Kuviossa 12 on esitelty tämän prosessin vuokaavio. Litium-ioniakuille suoritettiin ensin purkaminen siihen tehtävään erikseen suunnitellulla koneella. Akkujen purkamisen jälkeen elektrodimateriaalit liuotettiin emäksillä, joilla teräskuoret ja alumiinioksidi saatiin erotettua. Kokeen tulokset osoittivat, että 90 % koboltista kerääntyi oksalaattina sisältäen vähemmän kuin 0,5 % epäpuhtauksia. Acorga M5640 ja Cyanex 272 osoittautuivat tehokkaiksi selektiivisessä uutossa, jossa kupari ja koboltti liukenivat sulfaattiliuokseksi. Lopulta koko prosessi kykeni ottamaan talteen yli 97 % koboltista ja 98 % kuparista. (Xu ym. 2007.)



KUVIO 12. Metallien talteenottoa kemiallista kerääntymistä ja neste-nesteeuuttoa käyttäen (mukailen Xu ym. 2007.)

Tutkimuksen tulosten perusteella prosessi on toteuttamiskelpoinen myös kaupalliseen käyttöön. Tulosten perusteella koboltti, kupari ja litium saatiin tehokkaasti talteen ja myös prosessilla kierrätettyjen kemikaalien puhtaus osoittautui korkeaksi. Käsittelykuluja on saatu alemmaksi koneellisen akkujen purkamisen avulla ja prosessin optimoinnilla saadaan aikaan kulujen pienenemistä. Esimerkiksi Acorga M5640 ja Cyanex 272 voidaan kierrättää rikkihappostrippauksen jälkeen. Tämän lisäksi huomioimisen arvoista on, että suurin osa koboltista saatiin talteen oksalaattina. (Xu ym. 2007.)



Prosessin eri vaiheiden tuottamat jätteet voidaan tehdä vaarattomiksi erillisellä jäteliuosten käsittelyllä. Muut akuissa käytetyt katodimateriaalit, kuten  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ja  $\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$ , tuovat prosessiin jonkin verran epäpuhtauksia. Nämä akkujen lisäaineet ovat kuitenkin epäpuhtauksia vain prosessissa, koska syntetisoiduissa katodimateriaalissa nämä prosessin epäpuhtaudet käyttäytyvät vain lisäaineina. Tämän vuoksi prosessi soveltuu myös laajempaan kaupalliseen akkukemikaalien kierrätykseen. (Xu ym. 2007.)

#### 4.5 Yhdistetty prosessi 5

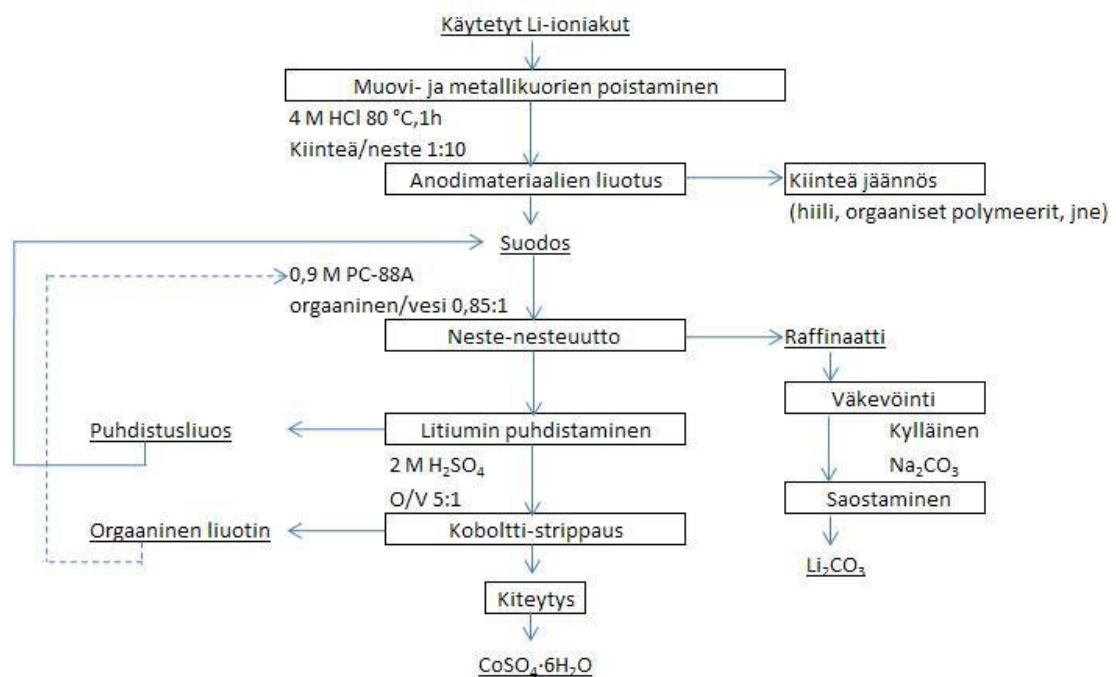
Koboltin ja litiumin talteenottoon kehitelty prosessi alkoi akkujen kuorien poistamisella, jotta akkukennoihin päästiin käsiksi. Yksittäiset akkukennot halkaistiin, jotta metallikuorista päästiin eroon ja samalla päästiin käsiksi elektrodimateriaaleihin. Anodimateriaali oli suurimmaksi osaksi  $\text{LiCoO}_3$ :ia, mutta sisälsi myös pienen määrän polymeerisiä aineita ja hiiltä tahnana alumiinifolion pinnalla. Tahna pystyttiin keräämään talteen raaputtamalla se irti alumiinifolion pinnalta. (Xu ym. 2007.)

Anodimateriaaleille suoritettiin suolahappoliuotus, jonka jälkeen liukenematon aines pystyttiin erottelemaan liuoksesta suodattamalla. Suodokselle tehtiin neste-nesteuutto, jonka avulla pyrittiin erottelemaan koboltti litiumista. Neste-nesteuutto suoritettiin panoserinä. Uuton reaktioaika oli 30 minuuttia, jonka aikana erotussuppilolle suoritettiin mekaanista ravistamista lämpötilan ollessa noin 25 °C. Liuoksen pH säädettiin sopivalle tasolle lisäämällä laimennettua lipeää. (Xu ym. 2007.)

Litium saostettiin litiumkarbonaatiksi lisäämällä kylläistä natriumkarbonaatti-liuosta. Happoliuotukselle parhaiksi olosuhteiksi todettiin 4 molaarinen suolahappo 80 asteessa tunnin reaktioajalla. Tässä reaktiossa kiinteän aineen suhde nesteeseen oli 1:10. Liuottimena käytetyn 0,90 M PC-88A:n sekaan lisättiin kerosiinia. Liuoksen pH säädettiin 6,7:ään ja orgaanisen liuottimen suhde vesiliuokseen (O:A suhde) oli 0,85:1. Tämä yksivaiheinen uutto ja edellä mainitut olosuhteet osoittautuivat tehokkaimmiksi olosuhteiksi neste-neste uutolle. Litiumin puhdistamiselle parhaat olosuhteet olivat pH 1 ja O:A suhde 10:1. Rikkihappostrippaus toimi parhaiten, kun

käytettiin 2-molaarista rikkihappoa O:A suhteen ollessa 5:1. Litium saostui parhaiten noin sadassa asteessa. (Xu ym. 2007.)

Näissä olosuhteissa sekä koboltista että litiumista saatiin liukenemaan yli 99 %. Koboltin puhtaus oli 99,99 % tai parempi. Saostuneen litiumin sekaan kobolttia pääsi alle 0,07 %. Koko prosessilla litiumista saatiin talteen noin 80 %. (Xu ym. 2007.) Kuviossa 13 on selvitetty prosessin kulku vuokaavion avulla.



KUVIO 13. Koboltin ja litiumin erottaminen anodimateriaaleista neste-nesteuton avulla (mukaillen Xu ym. 2007.)

#### 4.6 Yhdistetty prosessi 6

Litium-ioni- ja litium-polymeeriakkujen kierrättämiseen kehitetyssä prosessissa LiCO<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>:ia sisältävistä katodimateriaaleista pyrittiin ottamaan talteen hyvin puhdasta nikkeliä elektrolyysillä. Prosessissa katodimateriaalit liuotettiin, jonka jälkeen koboltti ja nikkeli eroteltiin neste-nesteutolla Cyanex 272:ta liuottimena

käyttäen. Neste-nesteuuton yhteydessä liuokseen lisättiin myös kerosiinia. (Xu ym 2007.)

Nikkelimetalli saadaan otettua talteen tasaisella virrantiheydellä, jonka jälkeen nikkelijauheen talteenotto saatiin aikaan muuttumattomalla jännitteellä. Nikkelin talteenotossa käytetty virrantiheys oli  $250 \text{ A/m}^2$ , liuoksen lämpötila oli  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ja pH 3–3,2. Elektrolyytissä oli noin  $50 \text{ g/l}$  nikkeliä ja  $20 \text{ g/l}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ :ia. Nämä olosuhteet takasivat nikkelin talteenoton 87-prosenttisesti ja kuluttivat sähköä  $2,96 \text{ kWh/kg}$ . Muuttumattomalla jännitteellä  $1,7\text{--}1,8 \text{ g/l}$  sisältävästä liuoksesta saatiin 80 minuutissa tuotettua hyvin puhdasta nikkeliä, jolloin liuokseen jäi vain  $100 \text{ ppm}$  nikkeliä. (Xu ym. 2007.)

#### 4.7 Yhdistetty prosessi 7

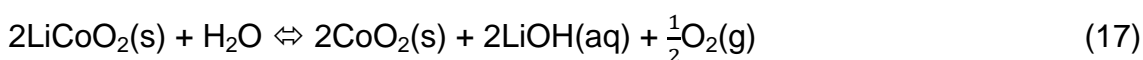
Yhdistetty prosessi 7 pyrkii kaikkien litium-ioniakun komponenttien talteenottoon. Prosessissa on käytössä neljä päävaihetta: akkujen mekaaninen paloittelu, elektrolyytin uuttaminen, elektrodien liuottaminen ja koboltin pelkistäminen. Aluksi akkukennot toimitetaan inerttiin, kuivaan ympäristöön, jossa niille suoritetaan mekaaninen silppuaminen. Paikan on oltava kuiva, jotta akkukemikaalit eivät altistu vesihöyryille, jotka hydrolysoivat elektrolyytin. Tämä toimenpide vähentää myös sisäisten oikosulkujen vaikutusta, koska ne voivat olla vaarallisia niiden tapahtuessa happirikkaissa olosuhteissa. (Xu ym. 2007.)

Nestemäinen elektrolyytti on levinnyt elektrodien ja separaattorin huokosiin. Elektrolyytti voidaan kuitenkin uuttaa sopivalla liuottimella muutaman tunnin käsittelyllä. Liuottimen valinnassa on otettava huomioon, että sen kiehumispiste alipaineessa on litiumsuolan hajoamispisteen alapuolella, alle  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Liuottimen on oltava myös vedettömässä tilassa. (Xu ym. 2007.)

Akun palaset upotetaan liuottimeen, jota sekoitetaan ja on lämmitetty noin  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ :seen. Sideaine hajoaa liuottimessa, jonka jälkeen elektrodin eri osat erkanevat kuparista, alumiinista, teräksestä ja muovista. Nämä aineet voidaan erottaa myöhemmin fysikaalisten ominaisuuksiensa perusteella. Elektrodien osat suodatetaan

liuottimesta, johon sideaineet ovat liuenneet. Liuotin pyritään puhdistamaan, jotta se voidaan käyttää uudestaan. (Xu ym. 2007.)

Jäljelle jääneet elektrodin osat ovat litiumkobolttioksidi ja jotkin hiiliyhdisteet. Nämä pitää erottaa toisistaan, ennen kuin ne voidaan käyttää uudelleen. Metallien talteenottoon valittiin kemiallinen pelkistäminen, koska se ei lisää mitään kemikaaleja prosessiin. Koboltti(III)-ionin pelkistyessä koboltti(II)-ioniksi litium vapautuu kiinteästä rakenteestaan. Vastaelektrodi muodostaa happea, joten tästä saadaan yksinkertaistettu reaktioyhtälö: (Xu ym. 2007.)



Nesteenä esiintyvää litiumhydroksidia käytetään elektrolyytinä. Tällä prosessilla uskotaan olevan merkittäviä mahdollisuuksia markkinoilla.

#### 4.8 Yhdistetty prosessi 8

Litium-ioniakkujen katodimateriaalien talteenottoon keskittyvässä prosessissa käytettiin propyleenikarbonaattia liuottamaan elektrolyytti ja N-metyylipyrro-lidonilla eroteltiin elektrodimateriaalit virrankerääjistä 70 °C:ssa. Hiilijauhe eroteltiin lämpökäsittelyn avulla. Tämän jälkeen kobolttia sisältävät aineet liuotettiin suolahapolla ja kierrätettiin  $\text{Co}(\text{OH})_2$ :na. Kobolttioksidia käytettiin syntetisoimaan litiumkobolttioksidia. Kierrätetyn  $\text{LiCoO}_2$ :n analyttiset tulokset osoittivat kierrätysprosessin olevan käytännöllinen. Tällä prosessilla saatiin koboltista talteen yli 99 prosenttia. (Xu ym. 2007.)

## 5 TALTEENOTETTUIJEN KEMIKAALIEN UUSIOKÄYTTÖ

Litiumkobolttioksidia käytetään katodimateriaalina lähes kaikissa kaupallisissa litium-ioniakuissa. Syynä tähän on litiumkobolttioksidin huippuhyvä suorituskyky. Litiumkobolttioksidin käytön haittoina nähdään yleensä kallis hinta, rajalliset koboltti-resurssit ja aineen myrkyllisyys. Edellä mainittujen asioiden vuoksi  $\text{LiCoO}_2$  pyritään kierrättämään. (Xu ym. 2007.) Taulukossa 4 on esitelty akkukomponenttien kierrätyksessä käytetyt prosessit.

Taulukko 4. Akkujen sisältämien aineiden käsittelyyn käytetyt kierrätysprosessit (mukaillen Xu ym. 2007.)

Komponentit	Aineet	Kierrätysprosessit
Kuoret	Fe	Mekaaniset prosessit, lämpökäsittely
	Muovi	Mekaaniset prosessit
Alumiinifolio	Al	Mekaaniset prosessit, happouutto, kemiallinen saostaminen
Anodi	Cu	Mekaaniset prosessit; neste-nesteuutto
	Grafiitti	Mekaaniset prosessit, lämpökäsittely
Sideaine	Polyvinyylifluoridi	Lämpökäsittely
Elektrolyytti (orgaaninen neste: $\text{LiPF}_6$ , $\text{LiBF}_6$ , $\text{LiClO}_4$ )		Lämpökäsittely, neste-nesteuutto
Katodi ( $\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiNiO}_2$ , $\text{LiMnO}_4$ )	Co	Mekaaniskemiallinen prosessi, liuotus, lämpökäsittely, happouutto, bioliuotus, neste-nesteuutto, kemiallinen saostaminen, elektrokemiallinen prosessi
	Li	Mekaaniskemiallinen prosessi, liuotus, lämpökäsittely, happouutto, bioliuotus, neste-nesteuutto
	Ni	Mekaaniskemiallinen prosessi, kemiallinen saostaminen, elektrokemiallinen prosessi
	Mn	Kemiallinen saostaminen

Litiumkobolttioksidin kierrätys tuo teollisuudelle uusia kobolttiresursseja sekä vähentää ympäristön saastumista. Nykyään kierrätyksen uskotaan olevan tärkeä

parannuskohde käytettyjen litium-ioniakkujen suhteen. Iso osa nykyisistä litium-ioniakkuihin kohdistuvista tutkimustöistä koskee koboltin ja muiden katodimateriaalien kierrätystä tai litiumkobolttioksidin erotusta ja uudistamisesta. (Xu ym. 2007.)

Eräässä laboratoriomittakaavan prosessissa kokeiltiin kierrätetystä kobolttihiydroksidista valmistetun litiumkobolttioksidin toimintaa uuden litium-ioniakun kokoonpanossa. Akkujen lataaminen sykleinä osoitti elektrodin toimivan hyvin. Elektrodi pystyi säilyttämään kapasiteettinsa useiden syklien ajan. Voltammogrammilla tutkittiin akun elektrokemiallista käyttäytymistä. Tämä koe selvästi osoitti akkukemikaalin toimivuuden uudessa litium-ioniakussa. (Xu ym. 2007.)

Liukenemiseen ja saostumiseen perustuvan hydrotermisen reaktion toimivuutta litiumkobolttioksidin kierrätyksessä on tutkittu. Tutkimus osoitti litiumkobolttioksidin kierrätyksen onnistuvan yhdellä synteettisellä vaiheella käyttäen hydrotermistä menetelmää litiumoksidiliuoksessa 200 C°:n lämpötilassa, ilman mitään romuttamistoimenpiteitä. Uudistetun  $\text{LiCoO}_2$ -faasin purkautumiskapasiteetiksi osoittautui 144 mAh grammaa kohti. Tämän lisäksi purkautumiskapasiteetti pysyi 92,2-prosenttisena 40 lataamisen ja purkautumisen jälkeen. Tämä teknologia osoittautui tehokkaaksi tavaksi kierrättää litium-ioniakkuja. (Xu ym. 2007.)

Lundblad ja Bergman ovat tutkineet  $\text{LiCoO}_2$ :n syntetisointia litiumkarbonaatin ja koboltti(II,III)-oksidin seoksen kalsinoinnilla. Litiumkarbonaatin ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ja kobolttikarbonaatin ( $\text{CoCO}_3$ ) kalsinoitumisreaktiossa  $\text{CoCO}_3$  hajosi ensin kobolttioksidiksi 250–400 asteessa. Tämän jälkeen 400–800 asteessa kobolttioksidi reagoi  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :n kanssa ja muodosti  $\text{LiCoO}_2$ :a. Matalassa lämpötilassa happirikkaissa olosuhteissa kobolttikarbonaatista muodostui pieniä  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -partikkeleita, kun taas hiilidioksidirikkaissa olosuhteissa muodostui suurempia  $\text{CoO}$ -partikkeleita. Korkea  $\text{O}_2$ -osittaispaine myös edisti litiumkarbonaatin hajoamista ja reagointia alhaisissa lämpötiloissa. (Lundblad & Bergman 1997.)

Tutkimuksessa tutkittavina tekijöinä olivat koboltin ja litiumin moolisuhde, kalsinoinnin aikana vallitseva atmosfääri, käytettävä liuotin (vesi tai etikkahappo), lopullisen tuotteen koboltin ja litiumin moolisuhde, partikkelien koko sekä sähkönjoh-

tavuuskyky. Tutkimuksessa saatiin selville, että kalsinoinnilla voitiin saada syntetisoitua 0,2 µm partikkelikoon litiumkobolttioksidia. Hapen ja hiilidioksidin osittaispaineilla osoittautui olevan suuri vaikutus sekä litiumkobolttioksidin koostumukseen että partikkelikokoon. Pienin partikkelikoko ja suurin reaktiivisuus saavutettiin pitämällä hiilidioksidin paine pienenä ja hapen paine suurena. (Lundblad & Bergman 1997.)

Alkuvaiheen litiumin ja koboltin moolista suhdetta lisäämällä myös tuotteen litium/koboltti moolinen suhde kasvoi. Kuitenkin ylimäärin lisätty  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  lisäsi reagoimattoman  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :n määrää kalsinoidussa tuotteessa. Moolisuhteen kasvaessa myös partikkelien koko kasvoi liian suureksi. Lundblad ja Bergman tulivat tutkimuksessaan siihen tulokseen, että tähän menetelmään on lisättävä uutto-vaihe, jotta sillä voidaan valmistaa puhdasta litiumkobolttioksidia. Uuton aikana moolisuhdetta voidaan säätää pH:n muutoksilla. (Lundblad & Bergman 1997.)

## 6 KAUPALLINEN TOIMINTA

### 6.1 Kinsbursky Brothers Inc

Kinsbursky Brother Inc on keskittynyt jättemateriaalien hallintaan ja kierrättämiseen. Yritys kierrättää arvokkaita metalleja sekä akkuja. Kinsbursky Brothers Inc kierrättää akut tytäryhtiössään Toxco Incissä, jolle Yhdysvaltain energiaministeriö myönsi 9,5 miljoonan dollarin tukipaketin akkujen kierrättämisoperaatioiden laajentamiseen. (Kinsbursky 2010.)

### 6.2 Toxco Inc

Toxco Inc on vuonna 1984 perustettu yhdysvaltalainen akkuja ja kannettavaa pienielektroniikkaa kierrättävä yritys. Toxco Incin emoyhtiö on Kinsbursky Brothers Inc. Toxco Inc:in tarkoituksena on ottaa materiaalit talteen kierrätettävistä akuista ja pienielektroniikasta. Se esitteli vuonna 1992 patentoidun litiumia sisältävien akkujen kierrättämiseen soveltuvan prosessin.

(Toxco 2010.)

Toxco Inc varastoi kierrätykseen tulevat akut maan alla sijaitseviin betonibunkkereihin. Suurista ja herkimmin reagoivista akuista puretaan varaus. Litiumia sisältävät akut kierrätetään tarvittaessa vuonna 1992 patentoidulla kierrätys-prosessilla, jossa akkujen lämpötila lasketaan ensin noin  $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ :een. Tällä keinolla huoneenlämmössä räjähtävän reaktiivinen litium saadaan suhteellisen inertiksi. 90 % tästä kierrätysprosessista toimii kauko-ohjatusti, joten yrityksen henkilöstö pystyy toimimaan turvallisen välimatkan päässä. (Toxco 2010.)

Kun akkujen lämpötila on laskettu alas, ne voidaan paloittaa leikkaamalla ja tämän jälkeen metallit voidaan erotella erilaisilla erotusmenetelmillä toisistaan. Toxco Inc pyrkii myymään talteenotetut metallit eteenpäin. Litiumkomponentit erotellaan muista ja niistä muodostettu litiumkarbonaatti myydään eteenpäin. Myös mahdollinen koboltti otetaan talteen. Vaaralliset elektrolyytit neutralisoidaan ja jäljelle jäävät



sekalaiset komponentit sekä muovit kierrätetään sopivalla tavalla tai romutetaan.  
(Toxco 2010.)

## 7 YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT

Litium-ioniakkukemikaalien kierrättämisessä tarvitaan sekä fysikaalisia että kemiallisia kierrätysprosesseja. Yksittäisillä kierrätysmenetelmillä akkuja ei kierrätetä, vaan litium-ioniakkujen kierrättäminen koostuu useista käsittelyvaiheista. Nämä käsittelyvaiheet on valittava sen mukaan, mitä tuotteita prosessilla halutaan tuottaa ja mitkä epäpuhtaudet lopputuotteista on saatava pidettyä erillään.

Ensin akut puretaan joko käsin tai koneellisesti. Tässä vaiheessa voidaan erottaa jo elektrodimateriaalit käsin, jolloin prosessiin päätyy vähemmän muovia ja rautaa, joita ei ole järkevää ottaa akuista talteen uudelleenkäyttöä varten. Akkukennot tai pelkät elektrodimateriaalit voidaan murskata ja seuloa ennen liuotusvaihetta, joka suoritetaan fysikaalisten kierrätysmenetelmien jälkeen. Murskausta ja seulontaa voidaan suorittaa useammassa vaiheissa. Niiden yhteydessä on mahdollista suorittaa myös magneettista erotusta, jolla rauta saadaan magneettisten ominaisuuksiensa vuoksi erottua muista metalleista.

Kiinteille tai liuoksessa oleville akkukemikaaleille voidaan suorittaa lämpökäsittely, jonka tarkoituksena on polttaa hiili ja orgaaniset aineet. Tässä vaiheessa syntyneet savukaasut on kuitenkin käsiteltävä, mikä lisää kierrätyskuluja. Tämän menetelmän jälkeen lämpökäsittellyt aineet on yleensä rikastettava tai niiden sisältämät metallit on erotettava hydrometallurgisilla menetelmillä. Joissakin tutkimuksissa lämpökäsittely on ollut myös kierrätysprosessin viimeisenä osana.

Kuulamylyllä suoritetun mekaaniskemiallisen prosessin tarkoituksena on parantaa kobolttin, litiumin ja nikkelin liukenemista uuttovaiheessa. Liuotus- ja uuttoprosesseissa on tavoitteena liuottaa metallit liuokseksi, josta ne voidaan myöhemmillä prosesseilla erottaa. Liuotusprosessissa käytetty N-metyylipyrrolidoni on kallis ja liuottaa myös hyvin pieniä pitoisuuksia sideainetta. Happouutossa käytetään rikkihappoa ja typpihappoa yhdessä pelkistäjänä toimivan vetyperoksidin kanssa, mikä vähensi  $\text{Co}^{3+}$ -ionien syntymistä. Tutkimuksessa oli käytössä myös suolahappoa, jonka käyttö vaatii kuitenkin kaasunpuhdistuksen syntyvän  $\text{Cl}_2$ -kaasun vuoksi.

Biouutossa bakteerit saavat aikaan rikkihappoa ja pelkistäviä rauta(III)-ioneja, joista rikkihappo liuottaa litiumia ja  $\text{Co}^{2+}$ -ioneja ja rauta(III)-ionit pelkistävät  $\text{Co}^{3+}$ -ioneja. Neste-nesteuutolla liuoksen metallit saadaan erotettua kahteen eri faasiin. Tutkitut liuottimet osoittautuivat kalliiksi teolliseen prosessiin.

Kemiallista saostamista ja elektrokemiallista prosessia käytetään erottamaan metalleja liuoksesta. Kemiallisessa saostamisessa metallit saostetaan liuoksesta saostuskemikaalin tai pH:n avulla, jonka jälkeen saostettu metalli voidaan esimerkiksi suodattaa liuoksesta. Elektrokemiallisessa prosessissa metallit pystytään pelkistämään erilaisissa pH-arvoissa, jolloin metallit saostuvat elektrodin pinnalle. Tämän prosessin etuna on tuotteen puhtaus, mutta haittana on korkea sähkönkulutus.

Akkujen sisältämät rauta ja muovi erotetaan yleensä jo käsin tai murskausvaiheessa. Myös alumiini saadaan erotettua prosesseissa hyvin aikaisessa vaiheessa. Hiili ja sideaineet voidaan erottaa lämpökäsittelyllä ja liuoksesta suodattamalla. Jotkin liuottimet voivat liuottaa hyvin pieniä määriä sideainetta. Akkujen sisältämä elektrolyytti voidaan ottaa talteen neste-nesteuutolla, mutta elektrolyytin osuus akussa on hyvin pieni.

Koboltin ja litiumin rikastamiseen on olemassa useita sovelluksia ja myös niiden kemialliseen erottamiseen löytyy monia menetelmiä. Koboltin erottamiseen voidaan käyttää elektrolyysiä, neste-nesteuuttoa ja saostamista. Litium liukenee happoihin helposti, mutta sen erottamismahdollisuudeksi on näissä tutkimuksissa todettu pelkästään neste-nesteuutto.

Nikkeliä sisältävän elektrodimateriaalin rikastamista kuulamylyjauhatuksella on tutkittu ja se on havaittu tehokkaaksi tavaksi rikastaa elektrodimateriaalia ennen uuttovaihetta. Nikkelin erottamiseen liuoksesta voidaan käyttää elektrolyysiä ja saostamista. Myös mangaanin erottamiseen on tutkittu saostamista, joka osoittautui tutkimuksessa tehokkaaksi tavaksi erottaa mangaani liuoksesta.

Fysikaalisia ja kemiallisia kierrätysmenetelmiä yhdistämällä on mahdollista erottaa halutut metallit jätteiksi menevistä aineista. Markkinoilla on erilaisia akkukemika-

leja, minkä vuoksi akkujen kierrättämisessä on haasteita. Akkukierrätyksen haasteena on kehittää prosessi, jolla tarvittavat aineet saadaan akuista talteen sellaisessa muodossa, että ne voidaan myydä eteenpäin. Litium-ioniakkukemikaalien kierrätys voidaan sovittaa myös olemassa olevan teollisuuden prosesseihin. Molemmat kierrätysmenetelmät ovat potentiaalisia, mutta vaativat vielä paljon kehitystyötä.

## LÄHDELUETTELO

Gaines, L. & Nelson, P. 2009. Lithium-ion batteries: Examining material demand and recycling issues.

Kanerva, K. & Karkela, L. & Valste, J. 1995. Katalyytti: Epäorgaaninen kemia. Helsinki: WSOY.

Lain, M 2000. Recycling of lithium-ion cells and batteries. Journal Of Power Sources 97-98 736–738.

Lundblad, A. & Bergman, B. 1997. Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  starting from carbonate precursors. Solid State Ionics 96 183–193.

Pöntinen, P. 2010. Ihme kivi. Suomen kuvalehti 2 30-40.

Xu, J & Thomas H.R. & Francis, R. & Lum, K & Wang, J. & Liang, B. 2007. A Review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion batteries. Journal Of Power Sources 177 512–527.

Xin, B & Zhang, D & Zhang, X & Xia, Y & Wu, F & Chen, S. & Li, L. 2009. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. Biosource Technology 100 6163–6169.

Keliber 2010. WWW-dokumentti. Saatavissa <http://www.keliber.no/lithium/more-on-lithium-article132-232.html>. Luettu 16.5.2010.

Kinsbursky 2010. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.kinsbursky.com/>. Luettu 24.4.2010.

Toxco 2010. WWW-dokumentti. Saatavissa <http://www.toxco.com>. luettu 24.4.2010.